Лакокрасочные материалы и их применение

4

1974

04 СЕН 1974
Техническая библиотека
Киевский
авиационный завод

ИЗДАТЕЛЬСТВО • ХИМИЯ •

СОДЕРЖАНИЕ

Решения XXIV съезда КПСС — в жизнь!

Личные творческие планы инженерно-технических работников в социалистическом соревновании на Ярославском химическом комбинате — *А. И. Тарасов* 1

Лакокрасочные материалы и полупродукты

Покрытия с улучшенными защитными свойствами на основе олигоамидоэпоксидов—*Л. Г. Шодэ, М. Ф. Сорокин, Ф. Б. Глазман* 3

Влияние природы и концентрации растворителей на технологические и реологические свойства акриловых гидроксилсодержащих сополимеров — *Л. А. Зорина, Р. В. Клыгина, Л. В. Козлов, Н. Я. Грибкова* . . 5

Разработка технологии непрерывного способа производства бутилфеноламино-формальдегидной смолы — *Т. М. Шаланговская, М. И. Архипов* 7

Новая олифа, модифицированная жидким полибутадиеновым каучуком, и краски на ее основе — *В. А. Бухарева, Ф. В. Самоловов, А. Н. Тараканова, Ю. А. Перевезенцев, Р. Н. Курашова, Л. В. Космодемьянский, О. П. Радоман, Э. Г. Лазарянц, Е. П. Копылов* 9

Улучшение свойств масляных красок с помощью наполнителей — *Э. Н. Школьникова, А. В. Чупина, Л. Ф. Корсунский, Р. В. Клевцова* 11

О гидрофильности красного железоокисного пигмента — *С. Г. Доброневская, Т. В. Калинская, С. К. Пантюхина* 14

Оптимизация технологии изготовления печатных красок из водных дисперсий сажи—*В. В. Бесков, В. П. Захарычев, В. А. Агапов* 17

Олигоэфиры на основе высших 1,2-гликолей для покрытий горячей сушки — *Л. Д. Шаповалов, Г. Н. Веденов, Т. С. Скродская, Л. Х. Кизилова* . . . 19

Использование метода математического планирования эксперимента при исследовании процесса синтеза «зародышевой» суспензии в производстве желтого железоокисного пигмента—*В. С. Котиков, Ф. М. Мирзаев, М. А. Осовецкий* 21

Непигментированные покрытия повышенной эластичности из водных дисперсий привитых сополимеров — *Л. Б. Макарова, Э. П. Донцова, Т. В. Власова, В. В. Юрченко, Д. М. Яновский, В. Е. Гуль* . . 23

Новые феноло-алкидные эмали для окраски молочных фляг — *Н. В. Майорова, М. И. Карякина, Б. П. Космачевский* 25

Методы получения и свойства некоторых антикоррозионных пигментов — *И. В. Рискин, Т. В. Калинская, Л. Д. Горохова* 27

Термореактивные акриловые полимеры — *Э. Л. Гершанова, В. П. Пименова, М. Ф. Сорокин* 29

Антикоррозионная грунтовка ГФ-0119 — *Ф. И. Рубинштейн, С. А. Золотова, Г. В. Богданова, Л. М. Мамонтова, Н. А. Морозова* 35

Краски «Колер» — новый вид продукции — *Л. Ф. Корсунский, Э. Н. Школьникова, М. С. Спивак, Г. И. Смирнова* 37

Пигментирование водоразбавляемых эмалей для электроосаждения — *Н. Д. Коган, Д. Л. Абрамсон, М. М. Рекунова, Г. А. Лазарева, Н. А. Уловкова* 38

Новые акриловые эмали АС-1101 и АС-1101«М» для окраски алюминиевых строительных конструкций — *Я. Л. Раскин, И. Д. Кулешова, В. М. Смирнов* 39

Применение лакокрасочных материалов

Грибостойкость некоторых лакокрасочных покрытий — *Е. С. Кулик, Н. Г. Моисеева* 40

Однокомпонентная фосфатирующая грунтовка ВГ-5 — *П. И. Вассерман, В. В. Чеботаревский, Н. С. Паперная* 42

Новые термостойкие покрытия естественной сушки — *Л. И. Шаина, Л. Г. Ковалева, Л. В. Макарова, Л. Н. Жинкина* 44

Улучшение свойств термостойких покрытий из полиорганосилоксановых лаков—*Н. С. Кожеурова, В. А. Молотова, В. В. Чеботаревский, Л. Н. Жинкина* . . 45

Термоотверждение и физико-механические свойства покрытий на основе водорастворимых сополимеров со значительным содержанием акрилонитрила — *Г. И. Баерас, М. А. Бейноравичус* 47

Нанесение акриловых грунтов на магниевые сплавы — *Л. М. Виноградова, Г. И. Крус, С. С. Евминов, А. Т. Санжаровский* 50

Улучшение защитных свойств водоразбавляемой пентафталевой эмали при использовании хромового ангидрида в качестве отвердителя — *А. Г. Шабанова, В. С. Маркина, С. В. Якубович* 52

Улучшение свойств эпоксидных покрытий путем отверждения их аминоэфирами — *А. С. Арван, В. М. Коваленко, А. В. Шешуков, С. А. Шрейнер* . . . 53

Пути снижения потерь материала при пневмоэлектрораспылении — *Ю. Д. Горюнов* 54

Эффективность мышьякорганических соединений в необрастающих красках — *Е. С. Гуревич, Е. И. Фрост, Л. С. Басова, Б. Д. Чернокальский, В. И. Гаврилов* 56

Асимметрия электроосмотического переноса через полимерные пленки — *И. Л. Розенфельд, В. Н. Бурьяненко, К. А. Жигалова* 58

Полиуретановые лаки для синтетической кожи — *Г. А. Мазурова, В. А. Ямский, Р. С. Серая* . . . 59

Радиационная химия и технология

Радиационно-химическая установка с ускорителем типа «Электрон-III» для отверждения лакокрасочных покрытий — *В. Е. Поспелов, В. И. Троенко, В. П. Корягин, Ю. Д. Козлов, М. П. Свиньин* 62

Влияние радиации на некоторые эпоксидные покрытия— *В. Г. Шигорин, Б. Н. Егоров, Л. Г. Шодэ, М. Ф. Сорокин, Л. А. Полуэктова, Л. А. Синица, Л. С. Бойцова* 63

Методы контроля, анализа и испытаний

Анализ сополимеров на основе винилацетата и акрилатов — *Е. М. Переплетчикова, Е. Н. Гетманенко, Л. А. Куделькина, Э. В. Луничева, Л. А. Царева* . 67

Применение метода ДТА для изучения свойств порошковых материалов — *И. В. Колосницына, С. В. Якубович, Г. С. Богданова, И. П. Антонова-Антипова* 68

Полярографическое определение сурьмы в производстве модифицированного свинцового крона — *В. И. Кошмарова, Н. И. Виноградова, Г. Н. Горелик* . . . 71

Хроматографическое определение свободных мономеров в полиуретановых системах — *М. П. Потапова, В. И. Лущик, Т. А. Ермолаева, И. А. Пронина* . . 73

Спектроскопическое определение содержания свободных жирных и смоляных кислот — *А. Н. Данилов, Э. Э. Лялина, Е. Г. Сергунин, В. П. Тихонов, К. В. Анисимова* 75

Оборудование, механизация и автоматизация

Системы автоматического регулирования сушильных установок с попутным термическим дожиганием паров растворителя — *Э. В. Сенькевич, Е. З. Полунецкий* 77

Изменения в системе краскоподачи установок струйного облива — *В. Н. Степанов, Г. В. Машенский, В. П. Тимофеев, В. С. Овчаренко* 79

Центробежный электростатический распылитель — *М. Ф. Малышев, М. К. Бабицкий* 81

Распылитель порошковых полимерных материалов — *В. Е. Дубенчак, Г. В. Ксенофонтов* 83

Обмен опытом

Окрашивание лакированных металлических деталей под цвет золота — *П. И. Дымарская, И. И. Ставницер, А. П. Эйчис, И. Б. Харута, С. Б. Черняховская* 84

Стойкость модифицированных этинолевых покрытий в агрессивных шахтных средах — *В. И. Шагайденко, П. И. Мучник, Т. А. Хаджай, Н. И. Семикина, Н. И. Антонова* 86

Стойкость лакокрасочного покрытия сельскохозяйственных машин в условиях эксплуатации — *Б. П. Яковлев, В. В. Горло, Г. Д. Главацкий* 87

Окраска фляг в тарном цехе лакокрасочного завода — *Б. И. Казанков* 90

Ответы на вопросы по применению лакокрасочных материалов 90

Стандарты и ТУ 91

Библиография

Рецензия на книгу «Методы анализа лакокрасочных материалов» — *Т. А. Ермолаева* 93

Лакокрасочные материалы и их применение

4 1974

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
Журнал издается с 1960 года

ДВУХМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Решения XXIV съезда КПСС — в жизнь!

УДК 667.6:66.013.331.876.1

Личные творческие планы инженерно-технических работников в социалистическом соревновании на Ярославском химическом комбинате

А. И. ТАРАСОВ

Перед коллективами двух производств Ярославского химкомбината в 9-й пятилетке поставлены качественно новые задачи. Если в 8-й пятилетке прирост объема производства за счет реконструкции действующих цехов с использованием достижений научно-технического прогресса составил 52% всего прироста, то в 9-й планируется соответственно 90%. Параллельно с этим комбинат должен улучшить качество выпускаемой продукции и в 1,4 раза повысить производительность труда.

Все это заставило пересмотреть сложившуюся ранее расстановку инженерно-технических работников во всех подразделениях комбината. В 1970 г. из 713 инженерно-технических работников над решением вопросов перспективного развития работало только 147 человек. Анализ показал, что такая доля участия ИТР в перспективной работе и их организационная разобщенность не могут обеспечить выполнения задач, поставленных перед коллективом. Был взят курс на значительное усиление служб перспективного развития комбината — как количественно, так и качественно за счет ИТР, работающих в сфере оперативного управления производством. Кроме того, развернуто социалистическое соревнование ИТР по личным творческим планам.

Когда в 1971 г. стали появляться первые личные творческие планы на пятилетку, были приняты организационные меры для придания им определенной целенаправленности. Так, был создан методический совет под руководством главного технолога и главного экономиста, разработавший методические положения о творческих планах ИТР, условия соревнования, перечень работ, выполнение которых обеспечивало требуемый прирост мощностей в действующих производствах. Были конкретно указаны цели реконструкции и цехи, в которых намечалось ее провести. Перед ИТР была поставлена задача улучшения качества материалов и дан ориентировочный перечень продукции, которая может быть аттестована государственным Знаком качества. Для выполнения задания по росту производительности труда требовалось направление усилий ИТР на полную ликвидацию тяжелого ручного труда, доведение до норм предельно допустимых концентраций

© «Лакокрасочные материалы и их применение», 1974

вредных веществ на рабочих местах, перевод периодических процессов производства на непрерывные и т. д. Конкретно указывались участки, требующие решения этих вопросов.

Первыми разработали личные творческие планы работники инженерных служб, так как их основная деятельность заключается в разработке и внедрении новшеств в производство. К концу 1971 г. уже 148 чел. имели личные и коллективные творческие планы на пятилетку.

Труднее было решить вопрос создания личных творческих планов ИТР, находящихся на оперативной работе. Иногда под понятием творческой работы подразумеваются только элементы совершенствования технологических процессов, аппаратурного оформления, механизации и автоматизации; очень мало внимания уделяют творчеству, проявляемому в области оперативного управления производством, при его организационной перестройке. А ведь каждому понятно, что без обеспечения гарантированной ритмичной работы производства, без надлежащей производственной и трудовой дисциплины невозможно максимально использовать новую технику и получить продукты высокого качества. Учитывая это обстоятельство, методический совет рекомендовал работникам текущего производства включать в личные творческие планы вопросы совершенствования стиля и методов оперативно-календарного планирования, меры по улучшению ритмичного выпуска продукции, мероприятия, направленные на укрепление трудовой и производственной дисциплины, экономию сырья и материалов, полное использование имеющихся мощностей и т. д.

Социалистические обязательства комбината на 9-ю пятилетку были взяты с учетом личных творческих планов инженерно-технических работников; важнейшими их пунктами являются:

1. Выполнить контрольные цифры пятилетнего плана по объему реализуемой продукции 15 декабря 1975 г.

2. Достичь уровня производительности труда, запланированного на конец 9-й пятилетки, к 22 апреля 1975 г. путем использования Щекинского метода и совершенствования структуры управления производством.

3. Обеспечить весь прирост объема производства за счет роста производительности труда.

4. Увеличить производство товаров бытовой химии за пятилетку в 2 раза.

5. Получить экономический эффект от разработки и внедрения личных и коллективных творческих планов в сумме 7 млн. руб.

6. Обеспечить 90% прироста объема производства за счет реконструкции действующих цехов.

7. Сэкономить 13 тыс. тонн растительных масел за счет применения синтетических заменителей.

Эти обязательства успешно выполняются.

На сегодня личные творческие планы имеют 448 ИТР. Все они носят актуальный характер; ими подкрепляются комплексный план технического перевооружения производств и социального развития коллектива, социалистические обязательства.

Перед каждой инженерной службой стоят конкретные задачи. Успех дела зависит от правильно выбранного метода их решения, от четкого построения творческих планов на должностных уровнях. В практике творческой работы наблюдается такая последовательность: рядовой инженерно-технический работник разрабатывает личный план исходя из своих творческих способностей. Руководитель группы, отдела, цеха в своем творческом плане объединяет основные части планов подчиненного персонала ИТР и добавляет к ним свои обязательства; такой план обеспечивает решение задач данного участка производства. Руководитель инженерной или экономической службы в своем плане объединяет основные творческие направления подчиненных ему руководителей и определяет личный творческий вклад; в сумме это обеспечивает решение общекомбинатских задач и выполнение принимаемых социалистических обязательств коллективом комбината. Такая система разработки личных планов целенаправлена и исключает дублирование.

В 1973 г. методические указания дополнены и расширены, обновлены условия соревнования между ИТР, создана более квалифицированная комиссия по руководству этим движением и подведением итогов соревнования. Комиссию возглавляет главный инженер комбината.

Уже сейчас можно подвести некоторые итоги работы ИТР по личным творческим планам. За 3 года внедрено 882 мероприятия из личных творческих планов и получен экономический эффект в сумме 4 млн. 804 тыс. руб. За это время творческая работа ИТР обеспечила прирост мощностей в действующих цехах для выпуска продукции в объеме более 24 млн. руб.

Работа коллектива по наращиванию мощностей в действующих производствах сейчас отражена во встречном плане, учитывающем личные творческие планы инженерно-технических работников и тесную связь науки с производством.

Отдельные пункты личных творческих планов перейдут за рубеж 9-й пятилетки и будут хорошим заделом на последующий период. В этих планах охватываются проблемы дальнейшего повышения качества продукции, полного использования сырья, ликвидации технологических отходов и многие другие важные вопросы.

Дальнейшее развитие этого вида соревнования должно охватывать всех инженерно-технических работников комбината и сделать их труд подлинно творческим.

Лакокрасочные материалы и полупродукты

УДК 667.61:678.643'42'5+547.46'054

Покрытия с улучшенными защитными свойствами на основе олигоамидоэпоксидов

Л. Г. ШОДЭ, М. Ф. СОРОКИН, Ф. Б. ГЛАЗМАН
(МХТИ им. Д. И. Менделеева)

С целью повышения термо- и химстойкости покрытий нами проведена модификация диановой эпоксидной смолы ЭД-20 моно- и диамидами карбоновых кислот с ароматическим аминным или (и) кислотным компонентом. В качестве амидов использовали бензамид, дианилиды щавелевой, адипиновой и себациновой кислот, диамид и дианилид фталевой кислоты. Поскольку температуры плавления использованных амидов очень высоки, вести синтез в расплаве затруднительно. Учитывая высокую скорость реакции в амидных растворителях [1], а также их прекрасную растворяющую способность, олигомеры синтезировали в 50%-ном растворе в диметилформамиде ДМФ при 110—150 °С. Модификацию проводили в избытке эпоксидного компонента (2—4 эпокси-эквивалента на эквивалент активного водорода амида) для получения олигоамидоспиртов с концевыми эпоксидными группами, принимающими участие в процессе отверждения. Однако в отличие от [2] продукты не выделяли из реакционной массы; раствор олигомера непосредственно использовали для приготовления лаковых композиций.

Для получения покрытий, имеющих трехмерную структуру полиэфирамидов, отверждение проводили неполными эфирами пиромеллитового дангидрида и полиэфирдиолов двух типов, полученных по методике [3]. Одним из полиэфирдиолов служил бифункциональный полимер фенилглицидилового эфира с мол. весом 1500 (на его основе получен отвердитель ПЭ-I); другим — полипропиленгликоль с мол. весом 300 (отвердитель ПЭ-II). Для приготовления лаковых композиций использовали 50%-ный раствор отвердителей в циклогексаноне (кислотное число отвердителя I — 105 мг КОН/г, II — 226 мг КОН/г). Компоненты композиции брали в таком количестве, чтобы на одну эпоксидную группу приходилась одна ангидридная или две карбоксильные, а на одну гидроксильную — одна карбоксильная группа.

Состав лаковых композиций и условия отверждения приведены в табл. I.

Термостойкость (дериватограф системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) определяли при нагревании отвержденных образцов от 20 до 600 °С со скоростью 6 град/мин в атмосфере воздуха, а также в изотермических условиях при 250 °С в течение 6 ч. Результаты испытаний (рис. 1 и 2) показали, что синтезированные эпоксиамидные смолы, отвержденные кислым полиэфиром, обладают высокой термостойкостью. Из приведенных термогравиметрических

Таблица 1

Номер композиции	Амид-модификатор (соотношение ЭД-20 : амид, экв.)	Условия отверждения: Температура, °С	Условия отверждения: Время, ч	Степень отверждения, %	Относительная твердость по М-1	Прочность при ударе по У-2, кгс см	Прочность при изгибе по ШГ, мм
	Отвердитель ПЭ-I						
1	Бензамид (2:1)	200	2	88	0,89	20	20
2	Оксамид (2:1)	140	6	90	0,85	50	1
3	Диамид фталевой кислоты (2:1)	200	2	93	0,90	50	10
4	Дианилид щавелевой кислоты (4 : 1)	200	2	87	0,92	50	3
5	Дианилид адипиновой кислоты (4:1)	200	2	90	0,87	50	20
6	Дианилид себациновой кислоты (4:1)	200	2	91	0,91	20	20
7	Дианилид фталевой кислоты (4:1)	200	2	89	0,89	30	20
8	ЭД-20	140	4	87	0,75	50	1
9	Э-41	140	6	90	0,88	50	1
	Отвердитель ПЭ-II						
10	Диамид фталевой кислоты (2:1)	200	2	86	0,93	50	1
11	Дианилид щавелевой кислоты (4:1)	200	2	88	0,90	50	1
12	Дианилид адипиновой кислоты (4:1)	200	2	90	0,90	50	1
13	Дианилид фталевой кислоты (4:1)	200	2	89	0,92	50	1
14	ЭД-20	140	6	88	0,78	50	1
15	Э-41	140	4	92	0,88	50	1

кривых видно, что в ряду дианилидов наибольшей термостойкостью отличаются материалы на основе олигомеров из дианилида щавелевой кислоты.

Амидоэпоксидные олигомеры по термостойкости можно расположить в следующий ряд: олигомеры на основе дианилида щавелевой кислоты > адипиновой кислоты > себациновой кислоты > фталевой кислоты. Однако потери массы нельзя использовать в качестве единственного критерия термостойкости. Для оценки возможности применения материала в рабочих условиях необходимо исследование всех технически важных свойств материала в зависимости от продолжительности старения при повышенных температурах. Учитывая данные термогравиметрического анализа в изотермических условиях (250 °С), мы выбрали в качестве рабочей температуры 200 °С. При этой температуре в условиях длительного старения (700 ч) испытывали физико-механические свойства покрытий (Пк). Отвердителем служил неполный эфир пиромеллитового дианигидрида и полипропиленгликоля (отвердитель II). Было показано, что композиции на основе амидоэпоксидных олигомеров обладают высокой теплостойкостью и позволяют получать Пк, свойства которых мало меняются при 200 °С в течение 700 ч.

Для испытания химической стойкости Пк (толщина 3—4-слойного Пк ~200 мкм) к действию агрессивных сред лаковые композиции наносили окунанием на металлические стержни (Ст. 3). Отверждение промежуточных слоев проводили в заданном температурном режиме (см. табл. 1) в течение 40 мин. Последний слой отверждали по режиму, указанному в табл. 1. Пк испытывали при комнатной температуре в 30%-ных растворах H_2SO_4 и HCl, 10%-ном растворе HNO_3, 2%-ных растворах щавелевой и уксусной кислот, H_2O (дистиллированной) и 0,5%-ном растворе $KMnO_4$. Испытания при 80 °С выборочно проводили в 30%-ном растворе H_2SO_4, дистиллированной воде, 10%-ном растворе HNO_3 и 2%-ном растворе щавелевой кислоты. Для сравнения получены данные по химической стойкости немодифицированной смолы ЭД-20 и эпоксидной смолы Э-41, имеющей мол. вес, близкий к мол. весу амидоэпоксидных олигомеров, отвержденных

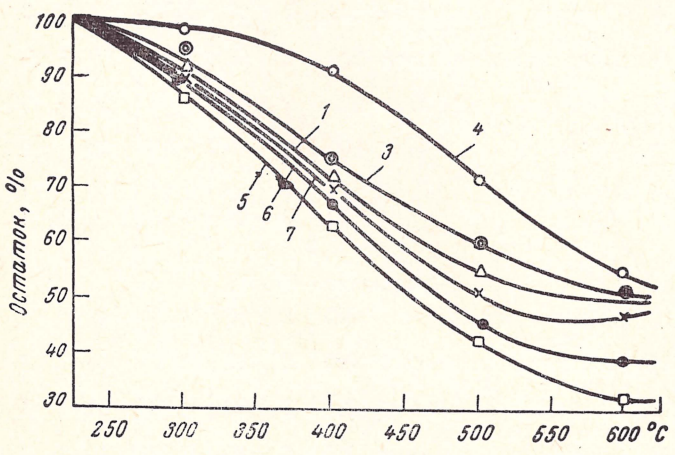


Рис. 1. Термогравиметрический анализ амидоэпоксидных олигомеров, отвержденных ПЭ-I (номера кривых соответствуют составу композиций по табл. 1).

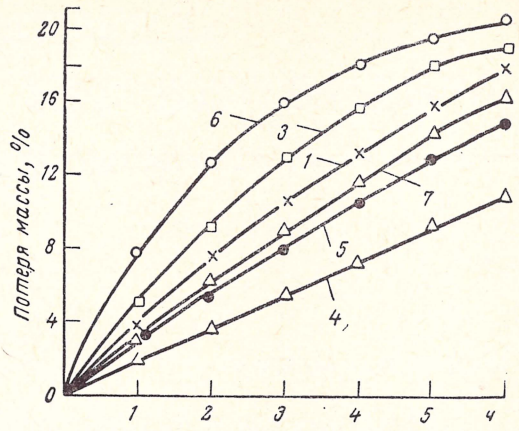


Рис. 2. Изотермический анализ амидоэпоксидных олигомеров, отвержденных ПЭ-I (*1, 3—7* — см. рис. 1).

теми же отвердителями. Проведенные испытания позволяют сделать два основных вывода:

1. Пк на основе ароматических амидоэпоксидных олигомеров сохраняют защитные свойства при комнатной температуре более года (испытания продолжаются), что намного превышает химическую стойкость композиций на основе промышленных эпоксидных смол* сравнимого мол. веса — Э-41. Так, стойкость Пк на основе Э-41 в 30%-ном растворе HCl, растворах органических кислот и воды не превышает 1,5 мес, в 30%-ном растворе H_2SO_4 — 7,5 мес. Низкомолекулярная смола ЭД-20 в этих условиях даже не может быть принята за эталон (0,5 мес). Еще более резкое различие в стойкости Пк (отвердитель ПЭ-I) проявляется при испытаниях в условиях повышенных температур (табл. 2).

Таблица 2

Номер композиции по табл. 1.	Химическая стойкость, ч			
	30%-ный раствор H_2SO_4	10%-ный раствор HNO_3	2%-ный раствор щавелевой кислоты	H_2O
1	>250	80	110	>250
4	235	90	210	210
3	250	>250	>250	>250
5	>250	>250	120	>250
6	>250	>250	>250	>250
7	>250	>250	>250	>250
9	150	10	20	10

Так, стойкость при испытаниях в агрессивных средах при комнатной температуре различается в 2—20 раз в зависимости от среды (за исключением 30%-ного раствора HNO_3, где покрытия на основе Э-41 сохраняют защитное действие свыше 20 мес) и в 3—30 раз при 80 °С.

2. Проведенный цикл испытаний Пк при комнатной температуре (12 мес) показал их высокое защитное действие, однако не позволил выявить влияние структуры амида-модификатора на химиче-

* Следует отметить недостаточную стойкость Пк на основе амидоэпоксидных олигомеров к действию щелочей (30%-ный раствор NaOH), не превышающую 10 сут.

скую стойкость материала к действию агрессивных сред: все Пк сохранили свое защитное действие (исключение составляет композиция 3 на основе оксамида — амида, не содержащего ароматических заместителей ни в ацильном, ни в аминном компоненте, который приведен нами для сравнения).

Испытания в более жестких условиях (при 80 °С) дают возможность сделать некоторые выводы. Защитное действие композиций, модифицированных моноамидом (бензамидом), значительно ниже защитного действия тех же композиций, модифицированных диамидами. Также менее стойки при 80 °С к кислотному гидролизу и действию окислителей композиции на основе дианилида щавелевой кислоты, в котором две амидные группы не разделены углеводородным (алифатическим или ароматическим) радикалом. Композиции на основе первичных и вторичных диамидов (диамид и дианилид фталевой кислоты, дианилиды адипиновой и себациновой кислот) в основном прошли цикл испытаний (250 ч). Таким образом, для получения покрытий лучшего защитного действия в агрессивных средах особенно при повышенных температурах рекомендуется вводить амидоароматические звенья в основную полимерную цепь.

Полученные результаты свидетельствуют о значительных преимуществах олигоамидоэпоксидов по сравнению с промышленными эпоксидными смолами и позволяют рекомендовать их для термо- и химстойких покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

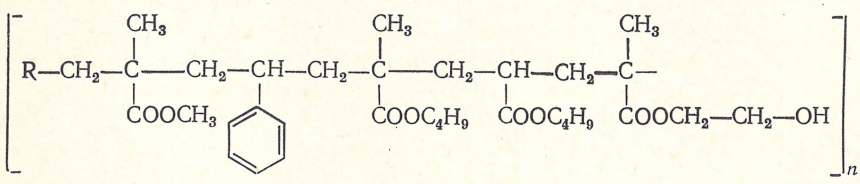
1. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Глазман Ф. Б. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева (в печати).
2. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Глазман Ф. Б. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 6, с. 24—26.
3. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Синица Л. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 3, с. 5—8.

УДК 678.764.43:532.135:541.12.038.2

Влияние природы и концентрации растворителей на технологические и реологические свойства акриловых гидроксилсодержащих сополимеров

Л. А. ЗОРИНА, Р. В. КЛЫГИНА, Л. В. КОЗЛОВ, Н. Я. ГРИБКОВА
(ГИПИ ЛКП)

При получении пленкообразующих путем растворной полимеризации изменение природы и количества растворителей открывает широкую возможность регулировать скорость полимеризации, мол. вес (МВ), выход полимеров, а также реологические характеристики растворов полимеров и их свойства [1, с. 53]. В связи с этим для выбора оптимальных условий синтеза нами исследовано влияние природы и количества растворителей на процесс сополимеризации акрилового гидроксилсодержащего сополимера.



где R — радикал перекиси бензоила.

Получение и исследование этого сополимера освещено в работе [2].

Весовой состав исходной смеси мономеров: метилметакрилат — 26%, стирол — 12%, бутилметакрилат — 29,6%, бутилакрилат — 17%, монометакрилат этиленгликоля — 15,4%.

Сродство полимеров к растворителям оценивали по удельной вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в бутилацетате, толуоле, ксилоле и их смеси. Определение вязкости разбавленных растворов проводили на вискозиметре Оствальда при 25 °С, концентрированных растворов — на ротационном вискозиметре типа «Эмила» при постоянном градиенте скорости сдвига $\gamma = 130$ с$^{-1}$.

Зависимость прочности сдвига от скорости деформации определяли на ротационном вискозиметре типа СНС-2 [3].

Структуру макромолекул сополимера в 0,01%-ных растворах сополимера в вышеуказанных растворителях исследовали методом электронной микроскопии. Мол. вес ($\overline{M}_n$ — среднечисловой, $\overline{M}_w$ — средневесовой) и молекулярно-весовое распределение (МВР) сополимеров находили методом гель-проникающей хроматографии [4]. Сополимеризацию проводили в условиях, аналогичных описанным ранее [2]. Степень превращения мономеров в полимер оценивали весовым методом.

Методом газо-жидкостной хроматографии [5] было показано, что в выбранной системе все сомономеры полимеризуются практически с одинаковой скоростью, что ведет к получению сополимера, близкого по составу мономеров к их исходному соотношению независимо от состава летучей части, т. е. идентичности состава получаемых сополимеров.

В табл. 1 показано влияние состава растворителя на технологические свойства сополимеров. Исходная концентрация растворителя при синтезе во всех случаях составляла 50%.

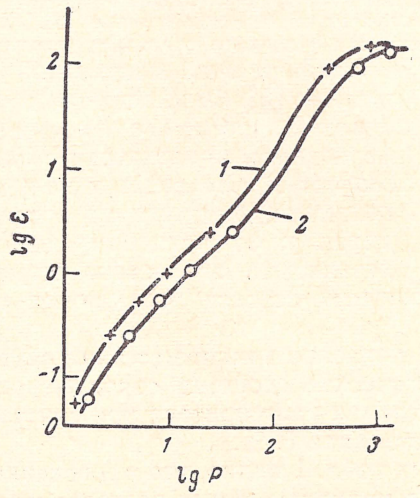
Из данных табл. 1 видно, что проведение сополимеризации в индивидуальных растворителях приводит к образованию полимеров примерно одного и

Таблица 1

Наименование	Соотношение растворителей, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Бутилацетат	100	45	38	20	—	—	33,3	38
Толуол	—	35	42	60	100	—	20,0	24
Ксилол	—	20	20	20	—	100	46,7	38
Конверсия, %	98,7	98,5	96,0	94,0	93,5	93,0	98,5	98,0
Вязкость 48%-ных растворов, сП, при 25 °С	750	680	680	1250	1100	1850	1150	680
Вязкость 0,5%-ных растворов при 25 °С	0,04	0,05	0,048	0,065	0,068	0,068	0,07	0,052
$\bar{M}_n$	4000	3580	3540	3740	3450	3400	4050	3270
$\bar{M}_w$	5100	4330	4350	4740	5080	5000	5470	4088
Степень полидисперсности	0,27	0,21	0,26	0,268	0,47	0,47	0,35	0,25

того же МВ, но существенно различающихся по вязкости концентрированных растворов. Самую высокую вязкость имеет сополимер, синтезированный в ксилоле (1850 сП), самую низкую — в бутилацетате (750 сП). При этом вязкость разбавленных растворов (0,5%-ных) отличается незначительно, а различие вязкостей концентрированных растворов обусловливается, по-видимому, не конформационными изменениями цепей макромолекул, а различием в прочности структурной сетки, образующейся в концентрированных растворах за счет избирательного взаимодействия гидроксильных групп сополимера с растворителями, имеющими различное сродство к этим группам. Подтверждением могут служить электронномикроскопические снимки структур сополимеров, растворенных в разных растворителях: во всех исследованных растворителях при концентрации сополимера 0,01% были получены приблизительно одинакового размера глобулы.

Кривые течения (см. рисунок) наглядно иллюстрируют влияние природы растворителя на прочность структур 50%-ных растворов сополимеров, синтезированных в бутилацетате и ксилоле. Добавка метанола в ксилольный раствор снижает прочность структуры и вязкость раствора полимера, что было показано ранее [6]. Отсюда можно сделать вывод, что в концентрированных растворах исследуемых полимеров в неактивных растворителях, не



Зависимость прочности структуры 50%-ных растворов сополимеров, синтезированных в ксилоле (*1*) и бутилацетате (*2*).

обладающих сродством к гидроксильным группам, формирование более прочной структурной сетки происходит за счет образования водородных связей, что приводит к повышению вязкости таких растворов.

Из табл. 1 видно, что, используя различные соотношения бутилацетата, толуола и ксилола, можно регулировать не только вязкость концентрированных растворов, добиваясь требуемого соотношения сухого остатка и вязкости (в данном случае наименьшей вязкости при высоком сухом остатке), но и получить более высокий выход полимеров. Высокому выходу полимера с хорошими технологическими характеристиками способствует использование бутилацетата в качестве среды для процесса сополимеризации, но применение растворов сополимера в одном бутилацетате не обеспечивает получение высококачественной пленки при нанесении и, кроме того, удорожает готовый лакокрасочный материал. Проведение сополимеризации в среде с большим избытком ксилола или толуола приводит к увеличению полидисперсности и уменьшению выхода полимера вследствие сильного нарастания вязкости системы. Кроме того, использование больших количеств толуола, обладающего низкой температурой вспышки и большой скоростью испарения [7, с. 308], ухудшает пожароопасные характеристики материала.

Учитывая вышеизложенное, выбрали состав летучей части (табл. 1, состав 8) акрилового гидроксилсодержащего пленкообразующего, который позволил получать лакокрасочные материалы с требуемыми свойствами; кроме того, исследовалось влияние концентраций летучей части на технологические характеристики полимеров.

Как видно из табл. 2, увеличение концентрации растворителей приводит к более полному превращению мономеров в полимер, так как при меньшей концентрации мономеров в системе уменьшается

Таблица 2

Концентрация летучей части, %	Средний мол. вес	Степень полидисперсности	Конверсия, %
70	8100	0,065	98,5
60	7850	0,070	96,0
55	7650	0,070	96,0
50	6575	0,200	94,0

скорость полимеризации, нарастание вязкости происходит медленнее, что и ведет к увеличению МВ полученных полимеров и уменьшению их полидисперсности.

На основании проведенных исследований удалось определить состав растворителей, обеспечивающий оптимальные условия проведения полимеризации для получения сополимера АКГС-01 (ВТУ НЧ-271-7—72) с требуемыми технологическими свойствами, а также повысить содержание сухого остатка в лаке и снизить вязкость раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Riddle E. H. Monomeric acrilic esters. N. Y., 1954.
2. Зорина Л. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 5, с. 4—5.
3. Амфитеатрова Т. А., Суриков И. В., Степанова Е. С. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 1, с. 54—55.
4. Козлов Л. В., Ларионов О. Г., Клыгина Р. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 6, с. 52—55.
5. Зорина Л. А., Клыгина Р. В., Козлов Л. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 3, с. 18—19.
6. Якубова Н. Х. и др. Высокомол. соед. (в печати).
7. Лакокрасочные покрытия. Под ред. Четфилда. Пер. с англ. М., «Химия», 1968. 640 с.

УДК 678.632'32'21:668.742:66-932

Разработка технологии непрерывного способа производства бутилфеноламино-формальдегидной смолы

Т. М. ШАЛАНГОВСКАЯ, М. И. АРХИПОВ

(ГИПИ ЛКП, Ивановский химико-технологический институт)

На кафедре лаков и красок Ивановского химико-технологического института в течение ряда лет ведутся систематические исследования по разработке принципиально новой технологии производства алкилфеноло-формальдегидных смол [1]. Однако эта технология не может быть использована для непрерывного способа производства потому, что синтез протекает в течение 12 ч и более. Задача описываемой работы состояла в переводе данной технологии на непрерывный способ производства.

Синтез проводили в четырехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и гидравлическим затвором. В колбу загружали *п-трет*-бутилфенол (ПТБФ) и после его расплавления (на масляной бане) включали мешалку. Затем при 97—99 °С непрерывно загружали смесь параформальдегида и уротропина. Синтез вели до получения смолы с заданной температурой плавления (60—75 °С) и далее ее подвергали термообработке.

Характеристика исходных компонентов: ПТБФ технический, содержание основного вещества, определенное бромид-броматным методом [2], 95,5%; параформальдегид технический, содержание CH_2O, найденное сульфитным методом [3, с. 423], 95,2%; гексаметилентетрамин технический, ГОСТ 1381—60, содержание основного вещества 99,5%.

Ранее проведенные исследования [4] по кинетике синтеза бутилфеноламино-формальдегидной смолы установили зависимость константы скорости реакции ($K_р$) от концентрации гексаметилентетрамина (ГМТА) в реакционной смеси. Показано, что $K_р$ возрастает прямо пропорционально концентрации ГМТА.

В проведенных нами опытах концентрация ГМТА в реакционной смеси изменялась от 0,1 до 0,142 моля на моль ПТБФ. Соотношение ПТБФ : ПФА (параформальдегид) оставалось во всех опытах постоянным и равным 1 : 1,2. Температура синтеза 97—99 °С. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Видно, что увеличение концентрации ГМТА не только приводит к значительному уменьшению времени синтеза от 3,9 до 1,3 ч, но и не влияет отрицательно на свойства смол.

Соотношение ПТБФ : CH_2O изменялось в пределах от 1 : 1,2 до 1 : 0,9. Количество ГМТА составляло 0,142 моля на моль ПТБФ. Синтез проводился по описанной выше технологии. Было установлено, что концентрация ПФА в реакционной смеси при этом недостаточна; смолы получаются с небольшим содержанием метилольных групп. Если предварительно провести синтез бутилфеноламинной смолы путем сплавления ПТБФ с ГМТА, то часть звеньев молекулы полимера может быть образована не за счет метиленовых групп — остатков метилольных групп, а за счет звена —CH_2—NH—CH_2—, образующегося из ГМТА. Поскольку уротропин недефицитен и имеет меньшую стоимость, то такой вариант технологического процесса представляет значительный практический интерес.

Таблица 1

ПТБФ:ПФА:ГМТА, моли	Продолжительность синтеза, ч	Т. пл. по капилляру, °С	Мол. вес (криоскопически в бензоле)	Содержание CH_2O после конденсации, %	Содержание CH_2O после термообработки, %	Содержание CH_2OH-групп, %
1:1,2:0,142	1,3	64—66	663	2,2	0,5	5,4
1:1,2:0,125	2,2	63—65	646	2,6	0,4	6,4
1:1,2:0,1	3,9	63—65	—	2,3	0,5	—

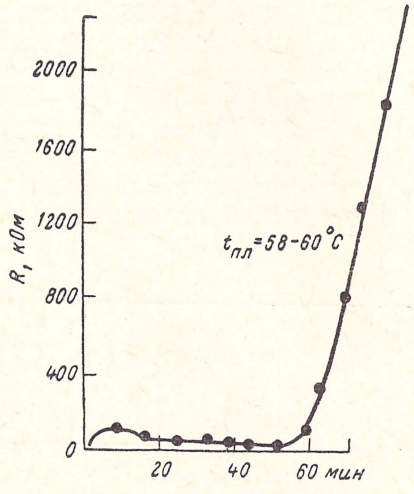
Таблица 2

ПТБФ:ПФА:ГМТА, моли	Температура синтеза по стадиям, °С	Продолжительность синтеза, ч	Выход полимера (от загруженных компонентов), %	Выход полимера (от загруженного ПТБФ), %	Содержание CH_2OH-групп, %	Содержание CH_2O после конденсации, %	Мол. вес (криоскопически в бензоле)	Т. пл. по капилляру, °С	Содержание азота, %
1:1:0,142	110—120 97—99	1,6	—	—	—	3,8	—	67—69	4,7
1:0,8:0,142	110—120 97—99	1,9	84,4	109,0		2,3	—	67—68	—
1:0,7:0,142	110—120 97—99	2,0	—	—	4,5	1,29	848	67—69	—
1:0,6:0,142	110—120 97—99	1,7	84,0	105,0	4,0	0,33	866	68—70	4,5
1:0,5:0,142	110—120 97—99	1,6	85,9	106,0	3,1	—	886	67—69	—

Дальнейшие синтезы проводились по следующей технологии. К расплавленному ПТБФ добавляли расчетное количество ГМТА, температуру поднимали до 110—120 °С и синтез на этой стадии вели до получения алкилфеноламинной смолы с т. пл. 45—50 °С. После этого температуру реакционной массы снижали до 97—99 °С и загружали требуемое количество ПФА. Процесс вели до получения смолы с т. пл. 55—58 °С. Затем смолу подвергали термообработке.

Готовый продукт очищали от низкомолекулярных примесей, не вступивших в реакцию, путем осаждения водой из раствора смолы в спиртобензольной смеси, высушивали и анализировали. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что уменьшение концентрации ПФА благоприятно сказывается на содержании свободного CH_2O как после, так и до термообработки: при соотношении ПТБФ : ПФА = =1:1 оно составляет (до термообработки) 3,8%, а при ПТБФ : ПФА = 1 : 0,6 всего 0,33%. Содержание метилольных групп (по Фишеру) 3,1—4,5%. Этот показатель может быть повышен путем снижения степени поликонденсации. Уменьшение концентрации ПФА до 0,5 моля на моль ПТБФ нецелесообразно. Это приводит к недостатку CH_2O в процессе синтеза, что сказывается на содержании метилольных групп в готовой смоле. Таким образом, оптимальным можно считать количество ПФА, равное 0,7 моля на 1 моль ПТБФ; продолжительность синтеза при этом 2 ч.



Изменение электропроводности в процессе синтеза бутилфеноламино-формальдегидной смолы.

Для успешного применения безводного способа синтеза фенольных смол по непрерывной технологии необходим простой технически совершенный метод контроля. В последнее время было предложено использовать изменение электропроводности в процессе синтеза [4]. Этот метод был проверен в данной работе. Синтез проводили в лабораторном реакторе, изготовленном из нержавеющей стали, снабженном штуцерами для загрузки компонентов,

Таблица 3

Загрузка, кг			Молярное соотношение ПТБФ:ПФА:ГМТА	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, ч	Т. пл. по капилляру, °С	Содержание CH_2OH-групп, %	Содержание свободного ПТБФ, %
ПТБФ	ПФА	ГМТА						
700	98	93,3	1:0,7:0,142	98—102 92—95	5	62—67	1,93	2,1
679	94	90,5	1:0,7:0,142	98—102 92—95	6	65—70	2,14	2,7

установки термометра и обратного холодильника [5]. Соотношение ПТБФ : ПФА : ГМТА = 1 : 0,6 : 0,142. Результаты представлены на рисунке.

Кривая изменения электрического сопротивления показывает, что R расплавленного ПТБФ 23 кОм. В начальный период (после загрузки уротропина) имеет место падение сопротивления (R 10 кОм). Пройдя минимум, кривая начинает медленно, а затем быстро подниматься вверх. Снижение сопротивления в начальный период вызывается расщеплением ГМТА, сопровождающимся образованием NH_2-групп. Повышение R после загрузки ПФА объясняется ростом мол. веса полимера, увеличением вязкости и соответствующим уменьшением числа токопроводящих частиц. Синтез заканчивается при т. пл. смолы 58—60 °С, что соответствует R 1835 кОм.

Предложенная технология была испытана в производственных условиях.

Синтез смолы осуществляли в реакторе емкостью 5 м³, снабженном паровой рубашкой и якорной мешалкой (40 об/мин). Производственные опыты (табл. 3) показали необходимость снижения температуры синтеза и т. пл. смолы на I-й стадии синтеза,

снижения т. пл. смолы на II-й стадии, а также необходимость отработки оптимальных условий обезвоживания смолы для достижения заданной т. пл. (55—75 °С).

Разработанный процесс защищен авторским свидетельством [6].

Ярославский завод «Свободный труд» освоил описанный технологический процесс получения смолы пока в периодическом варианте (ТУ 6-10-1220—72) для изготовления лака ФЛ-5104, на основе которого производится черная синтетическая эмаль для Волжского автомобильного завода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архипов М. И., Калашникова Т. М. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 2, с. 1—4.
2. Spliethoff W. L., Hart H. Anal. Chem., 1955, v. 27, № 9, p. 1492.
3. Уоккер Дж. Формальдегид. Пер. с англ. М., Госхимиздат, 1957. 608 с.
4. Архипов М. И., Пушкова В. В. Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология, 1969, т. 12, № 9, с. 1266—1268.
5. Архипов М. И. и др. Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология, 1969, т. 12, № 7, с. 959—962.
6. Архипов М. И., Пушкова В. В., Шалановская Т. М. Авт. свид. 350802. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1972, № 27, с. 81—82.

УДК 667.621.52:667.621.64+667.636.25

Новая олифа, модифицированная жидким полибутадиеновым каучуком, и краски на ее основе

В. А. БУХАРЕВА, Ф. В. САМОЛОВОВ, А. Н. ТАРАКАНОВА, Ю. А. ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВ, Р. Н. КУРАШОВА, Л. В. КОСМОДЕМЬЯНСКИЙ, О. П. РАДОМАН, Э. Г. ЛАЗАРЯНЦ, Е. П. КОПЫЛОВ

(Ярославский филиал ГИПИ ЛКП)

Жидкие углеводородные каучуки в настоящее время получили за рубежом широкое применение как в качестве самостоятельных пленкообразующих, так и модификаторов растительных масел при применении их в пленкообразующих. В нашей стране также ведутся исследования в этом направлении [1—3].

Описываемая работа посвящена изучению условий модификации подсолнечного масла жидким полибутадиеновым каучуком эмульсионной полимеризации с целью использования продуктов модификации в производстве олиф.

Использовались лабораторные и опытно-промышленные образцы каучука с мол. весом 1500—10 000 и вязкостью 15—40 П при 65 °С. Содержание звеньев 1,2-, 1,4-транс и 1,4-цис находилось в соотношении 30 : 65 : 5. Эмульсионный метод полимеризации обусловил присутствие в каучуке в качестве примесей свободных и связанных жирных кислот, золы, влаги.

Установлено, что указанные каучуки в присутствии нафтенатов Co, Pb, Mn или их смеси образуют пленку при естественной сушке только через 7—10 сут. Термообработка каучука в смеси с растительными маслами, например с подсолнечным, значительно улучшает пленкообразующие свойства продукта.

Синтез осуществлялся в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, соединенным с колбой через ловушку. После загрузки масла и каучука смесь нагревали при перемешивании до 260 °С и выдерживали при данной температуре до вязкости 220—240 с по ВЗ-1 (сопло 5,6 мм). По достижении указанной вязкости реакционную смесь охлаждали, растворяли в уайт-спирите и смешивали с сиккативами — нафтенатами Pb, Mn, Co.

Изменение свойств пленкообразующего в зависимости от содержания каучука в смеси показано на рис. 1. Видно, что содержание каучука в количестве 20—30% от массы основы обеспечивает получение покрытия (Пк) с удовлетворительными свойствами. При дальнейшем возрастании количества каучука в смеси увеличивается продолжительность высыхания пленок, снижается водостойкость Пк и стабильность продукта при хранении.

При изучении влияния температуры синтеза на скорость процесса и качество получаемого продукта установлено, что такие показатели, как содержание полимера трехмерного строения, высыхание и твердость Пк с изменением температуры от 200° до 280 °С улучшаются (рис. 2). Пленкообразующие, синтезированные при 280 °С, образуют пленки с оптимальными свойствами. Вместе с тем при этой температуре процесс идет очень быстро, что затрудняет

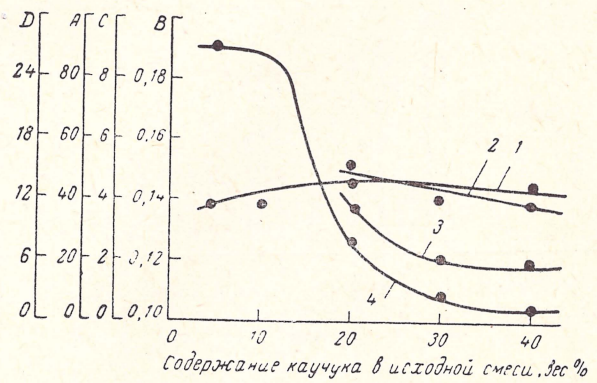


Рис. 1. Влияние количества каучука в исходной смеси на качество пленки олифы:

1 — содержание полимера трехмерного строения *A* (вес. %); *2* — твердость *B*; *3* — продолжительность высыхания *C* (сут); *4* — водостойкость покрытий *D* (сутки до начала коррозии подложки).

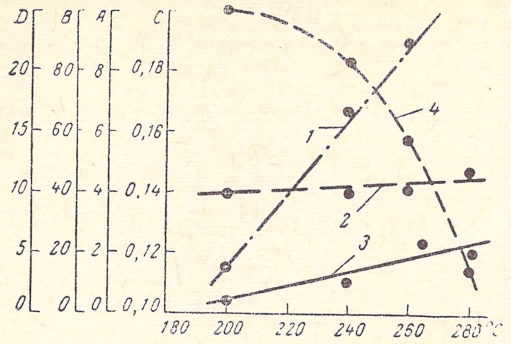


Рис. 2. Влияние температуры реакции на качество пленки олифы:

1 — кислотное число *A* (мг КОН/г); *2* — содержание полимера трехмерного строения *B* (вес. %); *3* — твердость *C*; *4* — продолжительность реакции *D* (ч).

контроль. Кроме того, пленкообразующее, полученное при 280 °С, имеет склонность к загустеванию при хранении. На основании изложенного была выбрана температура синтеза 260±5 °С.

Основные физико-химические показатели олиф в значительной степени зависят от свойств исходного каучука.

Сравнивались свойства пленкообразующих, полученных на каучуках, содержащих такие антиоксиданты, как «Неозон Д», «22-46», «Полигард» и «АО-6», в количестве от 0,5 до 1,5%. В результате проведенных расширенных испытаний олифы антиоксидантами для каучука были выбраны «АО-6» и «Полигард» в количестве 0,8—1,2 вес.%.

Анализируя свойства пленкообразующих, полученных на каучуке, отмытом от СЖК и содержащем последние, пришли к выводу, что присутствие СЖК несколько снижает водостойкость Пк. Допустимое содержание свободных СЖК в каучуке составляет 3%.

С целью изучения влияния мол. веса каучука на свойства олиф проводилось фракционирование образцов по методике, разработанной совместно с НИИМСК. Были выделены фракции с мол. весом от 1600 до 10 000. Высокомолекулярная гелевая фракция (мол. вес 50 000—70 000) во всех образцах каучуков отсутствовала.

Исследования физико-химических свойств пленок олиф, изготовленных на отдельных фракциях каучука, показали, что с изменением мол. веса каучука в пределах от 2500 до 8000 свойства пленкообразующего изменяются незначительно. Однако с технологической точки зрения наиболее удобным оказался каучук с вязкостью 15—30 П при 65 °С, что соответствует среднему молекулярному весу 3000—5000.

Химический анализ золы, содержащейся в каучуке, показал присутствие в ней остатков NaCl, которые резко снижают защитные свойства Пк. Установлено, что для получения удовлетворительных защитных свойств содержание золы в каучуке не должно превышать 0,3%.

На новой олифе в шаровой и бисерной мельницах производили готовые к употреблению колерные краски, которые полностью соответствовали требованиям ГОСТ 10503—71.

Результаты расширенных испытаний разработанной олифы К-СКД и красок на ее основе в сравнении с натуральной льняной олифой приводятся в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 видно, что олифа подсолнечная, модифицированная жидким полибутадиеновым каучуком СКД-ж, по малярно-техническим и физико-механическим свойствам пленок аналогична олифе натуральной, а по защитным свойствам превосходит последнюю. Краски на разработанной олифе по свойствам аналогичны краскам на натуральной олифе (см. табл. 2).

Промышленные испытания красок проведены на строительных объектах г. Ярославля. Краски получили положительную оценку у потребителя и рекомендованы для выполнения отделочных работ.

Применение жидкого полибутадиенового каучука эмульсионной полимеризации в производстве олиф даст возможность сократить расход пищевого сырья и получить значительный экономический эффект, так как перспективная стоимость каучука ниже стоимости подсолнечного и льняного масел. Одна-

Таблица 1

Олифа	Результаты испытаний																	
	Цвет по иодометрической шкале	Вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	Отстой, %	Прозрачность после отстаивания	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание растворителя, вес. %	Иодное число, мг I/100 г	Число омыления, мг КОН/г	Время высыхания, ч		Твердость по прибору М-3		Прочность при изгибе по ШГ, мм		Прочность при ударе по У-1а, кгс·см		Водостойкость (состояние пленки через 30 сут)	Испытания в везерометре
									от «пыли»	полное	через 24 ч	через 120 ч при 60 °С	через 24 ч	через 120 ч при 60 °С	через 24 ч	через 120 ч при 60 °С		
Олифа натуральная льняная	289	25	Отсутствует	Полная	6,05	0	161	196	5	24	0,15	0,16	1	1	50 (сдирается)	50	Пузыри, сплошная точечная коррозия на подложке	Через 720 ч сильное поматовение, отдельные желтые пятна
Олифа подсолнечная, модифицированная каучуком СКД-ж	222	35	»	»	6,2	37,4	95	107	5	24	0,15	0,16	1	1	»	50	Мелкие пузыри по всей поверхности, металл чистый	Через 720 ч значительное поматовение

Таблица 2

Продукты	Результаты испытаний															
	Вязкость исходная по ВЗ-4 при 20 °С, с	Степень перетира по методу «клина»	Содержание пленкообразующего, %	Содержание растворителя, %	Стабильность при хранении (повышение вязкости, %), 50 °С, 16 ч	Время высыхания, ч		Твердость по М-3		Прочность при изгибе по ШГ, мм		Прочность при ударе по У-1а, кгс·см		Стойкость в 2%-ном растворе соды при 40—50 °С в течение 15 мин	Водостойкость до начала коррозии подложки, сут	Стойкость в везерометре ИП-1-2 через 720 ч
						«от пыли»	практическое	через 24 ч	через 120 ч при 60 °С	через 24 ч	через 120 ч при 60 °С	через 24 ч	через 120 ч при 60 °С			
Краска «под слоновую кость» на натуральной олифе	115	55	28,4	0	0	5	16	0,11	0,16	1	1	50	50	Размягчение двух слоев	5	Полное изменение цвета, сплошная коррозия
на олифе К-СКД	108	50	28,4	16,8	10	5	16	0,12	0,22	1	1	50	50	Размягчение первого слоя	10	Полное изменение цвета
Краска голубая на натуральной олифе	117	60	26,5	0	13	5	16	0,10	0,16	1	1	50	50	Размягчение двух слоев	5	Коррозия сплошная
на олифе К-СКД	129	50	30,0	16,3	8	5	16	0,12	0,22	1	1	50	50	Размягчение первого слоя	10	Значительное потемнение, пожелтение
Краска фисташковая на натуральной олифе	106	50	29,2	0	10	5	16	0,11	0,16	1	1	50	50	Размягчение двух слоев	5	Коррозия сплошная
на олифе К-СКД	132	60	27,5	18,2	0	5	16	0,12	0,20	1	1	50	50	Размягчение первого слоя	10	Полное поматовение, пожелтение

ко при сравнительных испытаниях красок, затертых на олифах натуральной и К-СКД, отмечена худшая седиментационная устойчивость для красок голубого и фисташкового цветов, изготовленных на олифе К-СКД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 718577, 1954.
2. Пат. США 2653956, 1953.
3. Никитин Н. Н., Копылов Е. П. Низкомолекулярные полидиены и сополимеры диенов с виниловыми мономерами. М., ЦНИИТЭ Нефтехим, 1972. 60 с.

УДК 667.633.24:667.622.51

Улучшение свойств масляных красок с помощью наполнителей

Э. Н. ШКОЛЬНИКОВА, А. В. ЧУПИНА, Л. Ф. КОРСУНСКИЙ, Р. В. КЛЕВЦОВА

(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Нами изучалось влияние различных наполнителей на структурно-механические свойства, укрывистость и цветовые характеристики высококонцентрированных масляных красок с целью их улучшения.

Объектами исследования были выбраны масляные краски: кадмий красный светлый, кадмий желтый светлый, кобальт зеленый светлый и английская красная, в состав которых в качестве наполнителя входит бланфикс. Наполнителями (в сравнении с бланфиксом) служили барит отбеленный и микроизмельченный, тальк и слюда микроизмельченные, бентон органофильный «Tixo» и белила полиграфические (гидрат окиси алюминия), содержание которых варьировали от 10 до 50% (по массе). В качестве пленкообразующего использовали льняное обработанное масло.

Модели красочных систем готовили путем диспергирования исходных компонентов на лабораторной трехвалковой краскотерочной машине. Объемную концентрацию твердой фазы (пигмент и наполнитель) сохраняли постоянной — 45%, за исключением системы с бентоном «Tixo», для которых ОКП составляла 36% (из-за повышенной структурирующей способности бентона).

Структурно-механические свойства систем характеризовали предельным напряжением сдвига, измеряемым по методу тангенциального смещения пластинки на приборе типа Вейлера — Ребиндера.

Укрывистость систем, содержащих наполнители и без них, определяли по ГОСТ 8784—58 (на стеклянной пластинке). Пигмент растирали с льняным маслом. Цвет высохших пленок оценивали коэффициентом отражения (ρ), длиной волны (λ) и цветовой насыщенностью (P), измеренными на фотоколориметре КНО-3.

Характеристика использованных пигментов и наполнителей приведена в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что все наполнители имеют более низкую укрывистость (что соответствует [1, с. 114—118] литературным данным). Большинство наполнителей (за исключением барита и бланфикса) отличаются от группы исследуемых пигментов более низкой плотностью и более высокой маслоемкостью I рода. Бланфикс превосходит другие наполнители по белизне, слюда и бентон «Tixo» имеют наиболее низкие коэффициенты отражения.

Таблица 1

Пигмент и наполнители	Плотность при 20 °С	Маслоемкость 1 рода, г/100 г	Укрывистость, г/м²	Коэффициент отражения, %
Кадмий красный светлый	5,00	27	55	—
Кадмий желтый светлый	4,55	37	55	—
Кобальт зеленый светлый	5,70	14	124	—
Английская красная	5,00	40	24	—
Бланфикс	4,15	30	663	97,2
Барит	4,50	14	842	91,0
Тальк	3,10	79	518	90,5
Слюда	2,72	50	407	74,3
Бентон «Tixo»	1,90	78	610	74,0
Белила полиграфические (гидрат окиси алюминия)	1,97	148	1470	81,4

На рис. 1, *а—г* представлены результаты изучения влияния состава и количества наполнителя (Н) на структурно-механические свойства систем. Наиболее высокой структурирующей способностью обладают полиграфические белила и бентон «Tixo». Структурирующая способность последнего значительно выше, чем можно было бы ожидать по его маслоемкости (см. табл. 1). Известно [2], что помимо маслоемкости на структурообразование систем влияет форма и величина частиц. Бентон «Tixo» легко диспергируется в органических растворителях и способен к гелеобразованию. Формой частиц и определяется его способность к гелеобразованию и высокая структурирующая способность. Представляло интерес изучить влияние наполнителей на укрывистость (У) систем (рис. 2, *а—г*).

Из сравнения данных табл. 1 и рис. 2, *а—г* видно, что соответствия между укрывистостью самих наполнителей и их влиянием на укрывистость смесей не наблюдается. Наименьшую укрывистость имеют белила полиграфические, низкая укрывистость у бентона «Tixo». Однако бентон почти не влияет на свойства смесей, действие полиграфиче-

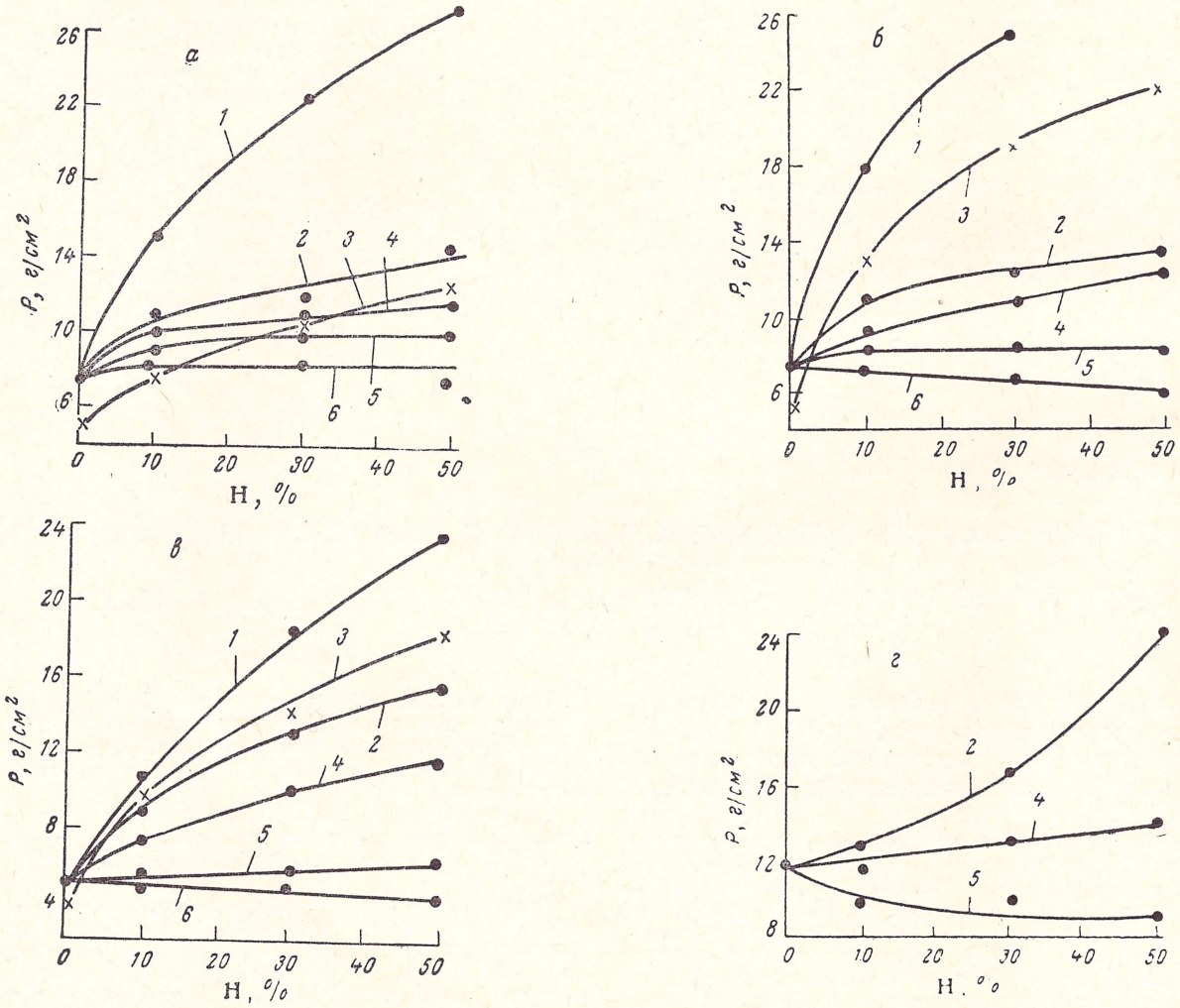


Рис. 1. Зависимость структурной прочности кобальта зеленого светлого (*а*), кадмия желтого светлого (*б*), кадмия красного светлого (*в*) и английской красной (*г*) от содержания наполнителя:
1 — белила полиграфические; *2* — тальк; *3* — бентон «Tixo»; *4* — слюда; *5* — бланфикс; *6* — барит.

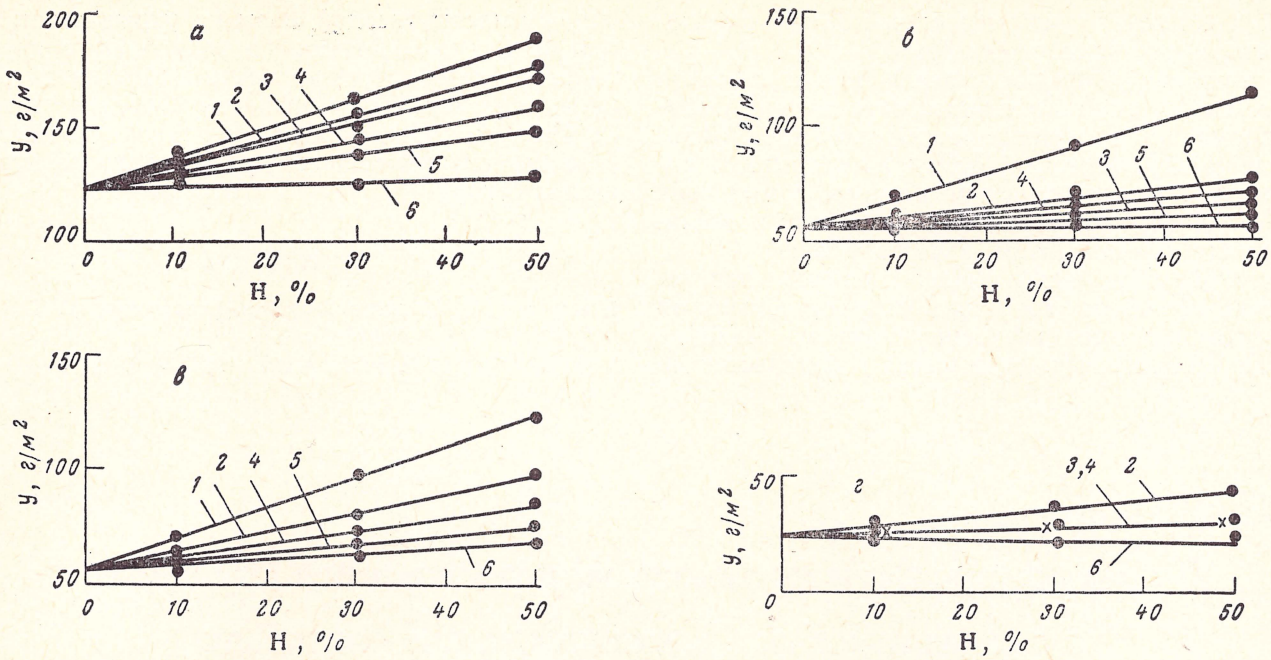


Рис. 2. Зависимость укрывистости кобальта зеленого светлого (*а*), кадмия желтого светлого (*б*), кадмия красного светлого (*в*) и английской красной (*г*) от содержания наполнителя:
1 — барит; *2* — бланфикс; *3* — слюда; *4* — тальк; *5* — белила полиграфические; *6* — бентон «Tixo».

ских белил меньше, чем других наполнителей. Сильнее влияние бланфикса и барита. Очевидно, это объясняется тем, что снижение укрывистости зависит от величины и формы частиц: бентон «Tixo» и полиграфические белила представляют собой очень тонко дисперсные порошки; кроме того бентон обладает слоистым строением.

Было изучено влияние наполнителей на цветовые характеристики красочных пленок (табл. 2).

Как следует из данных табл. 2, наполнители при введении в красочные системы в той или иной степени изменяют их цветовые характеристики, причем наиболее сильные цветовые изменения наблюдаются при использовании в качестве наполнителя слюды. При увеличении ее содержания снижается коэффициент отражения и насыщенность, а в случае кобальта зеленого светлого и длина волны. Однако в случае других наполнителей прямая зависимость цвета краски от белизны наполнителя отсутствует. При введении в краски бентона «Tixo» и талька происходят аналогичные, но более слабые цветовые изменения.

Добавка бланфикса и полиграфических белил в пигментированные системы приводит к высветлению красочных пленок (ρ повышается) и некоторому изменению цветового тона в пленках кобальта зе-

Таблица 2

Наполнители	Содержание, %	Кадмий красный светлый			Кадмий желтый светлый			Кобальт зеленый светлый			Английская красная		
		ρ	λ	P	ρ	λ	P	ρ	λ	P	ρ	λ	P
—	—	21,2	604,1	79,0	73,6	577,1	91,0	18,8	506,0	26,0	11,2	599,5	49,0
Бланфикс	10	20,5	605,0	78,0	73,9	577,9	92,0	19,4	507,0	25,0	11,0	600,0	50,0
	30	21,8	603,5	80,0	74,6	577,2	92,0	20,1	508,5	27,0	11,3	601,3	48,0
	50	22,0	604,1	81,0	75,1	577,2	92,0	20,3	508,3	28,0	11,1	599,8	50,0
Слюда	10	19,9	605,1	80,0	73,2	577,1	92,0	19,1	506,8	29,0	11,1	600,0	49,0
	30	19,0	605,0	79,0	71,9	576,3	93,0	18,8	509,7	26,0	11,4	601,3	48,0
	50	18,5	603,8	78,0	68,0	577,1	88,0	18,2	510,0	27,0	11,2	597,7	52,0
Тальк	10	21,5	603,2	80,0	75,5	577,8	92,0	19,5	507,2	27,0	11,0	602,0	48,0
	30	20,1	605,2	80,0	74,2	576,3	91,0	20,0	510,0	25,0	11,0	600,0	50,0
	50	19,1	601,0	84,0	74,2	577,0	91,0	20,5	512,7	25,5	11,4	598,0	50,0
Бентон «Tixo»	10	21,8	604,8	79,0	74,0	577,8	91,0	19,0	506,4	27,0	11,0	600,8	49,0
	30	20,8	604,0	85,0	71,8	576,8	90,5	19,9	510,0	28,0	11,1	597,2	53,0
	50	20,0	605,0	84,0	69,8	576,8	90,5	18,2	510,2	25,0	11,0	598,4	50,0
Барит отбеленный	10	20,4	604,8	79,0	74,0	577,2	92,0	18,9	505,6	28,0			
	30	20,4	603,4	80,0	73,0	577,1	91,0	20,0	508,6	28,0			
	50	20,0	602,1	80,0	74,2	576,9	92,5	20,0	508,3	27,0			
Белила полиграфические	10	20,8	605,0	79,0	75,8	577,2	91,0	19,7	506,7	27,0			
	30	21,4	605,0	82,0	77,0	577,1	92,0	20,2	508,5	27,0			
	50	21,3	604,5	85,0	74,9	577,1	91,0	19,6	509,0	28,0			

леного светлого. Барит отбеленный также изменяет цветовой тон красочных пленок.

По визуальной оценке слюда, тальк и бентон «Tixo» влияют отрицательно на цвет пленок, вызывая потемнение и загрязнение цветового тона. Бланфикс и полиграфические белила не оказывают такого отрицательного действия на цвет. А в кадмии красном светлом полиграфические белила повышают яркость, насыщенность и чистоту тона.

Таким образом, бентон «Tixo» и белила полиграфические являются хорошими структурирующими добавками для всех изученных систем. Влияние бентона и полиграфических белил в количестве до 50% от массы твердой фазы на укрывистость смесей значительно меньше по сравнению с другими наполнителями. Лучшая сохранность цвета имеет место в системах с бланфиксом и полиграфическими белилами. Цвет красочных пленок кадмия красного светлого улучшается при введении полиграфических белил.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пэйн Г. Ф. Технология органических покрытий. Т. 2. Пер. с англ. М., Госхимиздат, 1963. 751 с.

2. Hofstadt C. E. Farbe+Lack, 1956, № 3, S. 96—100.

УДК 667.622.117.225:541.183.546.212

О гидрофильности красного железоокисного пигмента

С. Г. ДОБРОНЕВСКАЯ, Т. В. КАЛИНСКАЯ, С. К. ПАНТЮХИНА
(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Задачей проведенной работы явилось изучение причин повышенного влагопоглощения (гидрофильности) красного железоокисного пигмента, получаемого путем прокаливания желтого железоокисного пигмента [1], и выяснение возможности его снижения.

Как известно, гидрофильность окислов определяется наличием гидратного покрова, обусловливающего адсорбцию паров влаги за счет водородных связей [2—6; 7, с. 24], а также дефектов кристаллической решетки [8, с. 20]. В связи с этим изучалось влияние условий получения красного железоокисного пигмента на его способность поглощать влагу; выяснялась возможность снижения способности к влагопоглощению как путем изменения условий поглощения, так и путем поверхностной обработки пигмента.

Объектами исследования служили производственный образец красного железоокисного пигмента и лабораторные образцы, полученные прокаливанием желтого железоокисного пигмента при различной температуре, среде прокаливания и пр. Для поверхностной обработки в качестве ПАВ применялись стеариновая кислота (СК), октадециламин (ОДА), гидрофобизирующая полисилоксановая жидкость ГКЖ-94, ОП-7 (смесь полиэтиленгликолевых эфиров моно- и диалкилфенолов), ОС-20 (смесь полиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов). Кроме того, обрабатывали окислами алюминия и кремния (исходными солями служили сульфат алюминия и силикат натрия квалификации «ч. д. а.»).

После синтеза в образцах определяли: содержание иона SO_4^{2-}, потери при прокаливании при разных температурах, агрегированность пигмента [9], снимали термограммы некоторых образцов; для обработанных образцов — адсорбцию ПАВ поверхностью пигментов интерференционным методом (прибор ИТР-2) и аналитическим (весовым). Во всех случаях устанавливалось поглощение влаги при разной упругости пара (эксикаторный метод) с последующим построением изотерм адсорбции влаги ($t=30\pm0{,}1$ °С). В связи с тем, что удельная поверхность красного железоокисного пигмента при прокаливании до температуры ~ 700 °С меняется мало [10], расчет адсорбции влаги приводится в мг/1 г пигмента.

В табл. I приведены состав и свойства образцов красных железоокисных пигментов, полученных

Таблица 1

Номер опыта	Условия прокалки		Химический состав			Потери при прокаливании, %			Влагопоглощение при влажности 94%, мг/г	Агрегированность, %
	Температура, °С	Среда	Fe^{2+}	Fe^{3+}	SO_4^{2-}	100 °С	700 °С	400—700 °С		
1	300		0,072	94	1,87	2,9	6,15	2,25	44	34,0
2	400		0,054	98,6	1,67	0,73	2,37	1,42	46	44,0
3	500	Воздух	0,050	99,5	1,48	0,32	1,33	0,90	42	46,0
4	600		0,050	99,7	1,28	0,17	0,89	0,63	28	38,0
5	700		0,030	100	0,57	0,06	0,18	0,04	2	39,5
6	Производственный образец		—		0,38	0,63	4,00	1,97	39	20,0
7	600	Воздух, после прокалки — в воду	—		1,10	0,33	—	—	23,3	14,8
8	600	CO_2	—		0,33	0,17	0,45	—	3,5	36,0
9	700	Воздух			0,57	0,06	0,18	0,04	6,0	39,5
10	700	CO_2	—		0,21	0,13	0,26	—	2,5	50,0

Примечание. Во всех опытах продолжительность прокаливания 3 ч.

прокаливанием желтого железоокисного в разных условиях. Следует отметить, что изменение условий прокаливания не оказывает заметного влияния на цвет пигмента. Изотермы адсорбции влаги полученными образцами пигментов, показанные на рис. 1 и 2, соответствуют описанным в литературе на окислах и глинах [11—13; 14, с. 31—49; 15; 16, с. 64].

Для выяснения характера связи пигмент — вода определялась гигроскопическая влажность и высокотемпературные потери (в интервале 400—700 °С). Кроме того, проводился дифференциально-термический анализ (ДТА) нескольких образцов (термограммы за недостатком места не приводятся).

Известно, что удаление адсорбированной воды происходит до 200 °С [17, с. 102]. При более высокой температуре удаляется вода, гидратирующая катионы и обладающая бóльшей энергией связи [18].

Результаты определения потерь при прокаливании показали, что почти все образцы, полученные прокаливанием до 600 °С, содержат заметное количество влаги, удаляющейся в интервале 400—700 °С.

Как видно из табл. 1 и рис. 1, образцы, полученные при 300 и 400 °С, обладают наибольшим количеством «высокотемпературной» воды и наибольшей способностью адсорбировать влагу, что, очевидно, соответствует активному состоянию поверхности только что сформированной кристаллической решетки гематита. Это подтверждает высказываемые в литературе положения [19, с. 129—144; 20; 21] о том, что способность к влагопоглощению связана со степенью гидратации поверхности. Термограмма этих образцов не обнаруживает четкого эндотермического эффекта, соответствующего удалению «высокотемпературной» воды, а показывает постепенное удаление влаги вплоть до температуры 800 °С, что характерно для десорбции хемосорбированной воды с поверхности некоторых окислов

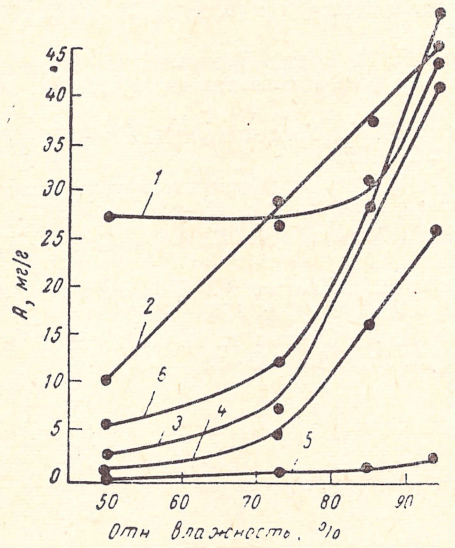


Рис. 1. Изотермы адсорбции влаги красным железоокисным пигментом, полученным прокаливанием желтого железоокисного пигмента при температуре:
1 — 300 °С; *2* — 400 °С; *3* — 500 °С; *4* — 600 °С; *5* — 700 °С; *7* — производственный образец.

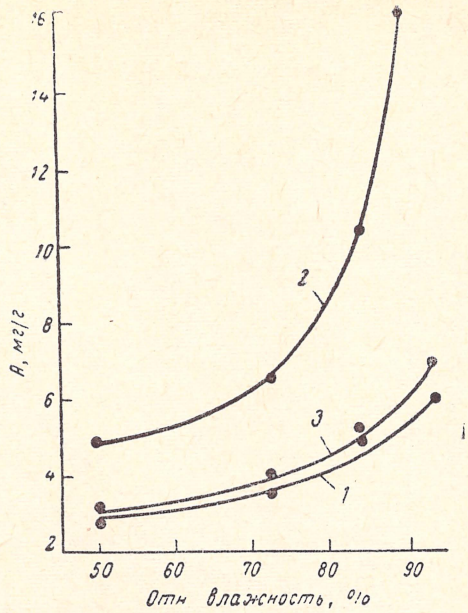


Рис. 2. Изотермы адсорбции влаги красным железоокисным пигментом, полученным прокаливанием желтого железоокисного пигмента при 600 °С:
1 — в среде воздуха; *2* — в среде воздуха с выгрузкой в воду («гашение»); *3* — в среде CO_2.

[21—24] и объясняется трудностью удаления воды с внутренней поверхности Fe_2O_3 [24].

При прокаливании (600 °С) независимо от среды получаются пигменты с пониженной способностью к поглощению влаги (см. рис. 2), однако при выгрузке продукта непосредственно из прокалочной емкости в воду («гашение») эта способность значительно возрастает. Вероятно, контакт пигмента в активном состоянии (при высокой температуре) с водой способствует гидратации поверхности окисла железа, что определяет его повышенную способность к поглощению влаги.

Обработка образцов пигментов ПАВ и окислами алюминия и кремния проводилась в суспензии пигмента (соотношение Т : Ж = 1 : 10). Раствор сульфата алюминия имел концентрацию 50 г/л в пересчете на Al_2O_3, силиката натрия 48 г/л в пересчете на SiO_2; суспензию нейтрализовали 10%-ным раствором NaOH. Определение адсорбции пигментом примененных в работе ПАВ (табл. 2) показало, что наибольшей величиной адсорбции обладают ГКЖ-94, ОДА и СК. Приведенные на рис. 3 изотермы адсорбции влаги обработанными ПАВ образцами показывают, что пигментам с тремя указанными выше ПАВ соответствует наиболее сильное снижение адсорбции влаги.

Очевидно, адсорбируясь на гидратированной поверхности, молекулы ПАВ закрывают активные ее центры, вследствие чего проникновение молекул воды к поверхности затрудняется. Возможно, этим же эффектом можно объяснить и снижение способности к поглощению влаги при обработке окислами алюминия и кремния. Как видно из рис. 3, такая обработка, независимо от соотношения SiO_2 и Al_2O_3, значительно снижает способность к влагопоглощению. Следует отметить, что обработка окислами алюминия и кремния имеет ряд преимуществ перед

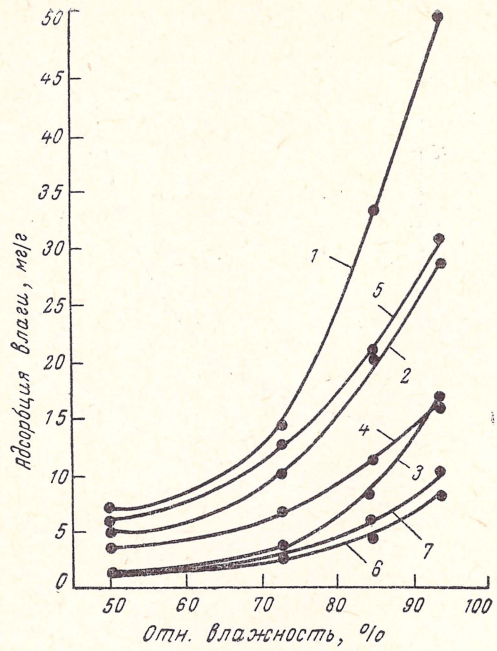


Рис. 3. Изотермы адсорбции влаги красным железоокисным пигментом (производственный образец):
1 — без обработки; *2* — 3% ОП-7; *3* — 3% СК; *4* — 3% ОДА; *5* — 1% ОС-20; *6* — 3% ГКЖ-94; *7* — 1% Al_2O_3 и 1,5% SiO_2.

ПАВ, заключающихся прежде всего в том, что она не ухудшает смачиваемость пигмента водой, что дает возможность применять пигмент в разных средах.

Таким образом, причиной повышенной способности пигмента поглощать влагу является наличие гидратированной поверхности, которая может быть следствием специальных условий синтеза (контакт с водой в момент активного состояния).

Таблица 2

ПАВ	Концентрация раствора ПАВ, %	Величина адсорбции	
		мг/г	ммоль/г
СК (в спирте)	1	28,2	$0{,}145 \cdot 10^{-3}$
	2	39,4	$0{,}246 \cdot 10^{-3}$
	3	134,0	$0{,}843 \cdot 10^{-3}$
ОДА (в спирте)	0,5	27,6	$0{,}103 \cdot 10^{-3}$
	1	—	
ГКЖ-94 (в толуоле)	1	16,8	$0{,}0127 \cdot 10^{-3}$
	3	19,6	$0{,}0148 \cdot 10^{-3}$
ОС-20 (в воде)	0,5	0	0
	1	0	0
	2	0	0
ОП-7 (в воде)	1	0	0
	3	0	0

В результате проведенной работы установлена возможность уменьшения способности красного железоокисного пигмента к поглощению влаги путем изменения условий синтеза, а также поверхностной обработки, что позволяет получать пигмент с более стабильными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рискин И. В., Калинская Т. В., Доброневская С. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение» (в печати).
2. Игнатьева Л. А., Квилидзе В. И., Киселев В. Ф. В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. М., МГУ, 1970, с. 56—74.
3. Егоров В. В., Киселев В. Ф. ЖФХ, 1966, т. 40, № 8, с. 1984—1989.
4. Думанский А. В. ДАН СССР, 1949, т. 64, с. 537—540.
5. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. ДАН СССР, 1953, т. 92, с. 111—114.
6. Авгуль Н. Н., Джигит О. М., Киселев А. В. ДАН СССР, 1952, т. 86, № 1, с. 95—98.
7. Овчаренко Ф. Д. и др. Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1965. 178 с.
8. Ермилов П. И. Диспергирование пигментов. М., «Химия», 1971. 298 с.
9. Рискин И. В., Калинская Т. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 1, с. 41—44.
10. Сорокина Н. М., Бляхер И. Г., Калитина Л. Н. ЖПХ, 1965, т. 38, № 12, с. 2844—2846.
11. Андрианов П. И. Труды института мерзлотоведения им. Обручева, АН СССР, 1946, т. 3. с. 89.
12. Думанский А. В., Войцеховский Р. В. Коллоид. ж., 1948, т. 10, № 6, с. 413—422.
13. Войцеховский Р. В., Демченко П. А. Коллоид. ж., 1951, т. 27, № 3, с. 21—26.
14. Овчаренко Ф. Д. В кн.: Физико-химические основы керамики. М., Промстройиздат, 1956. 576 с.
15. Тарасевич Ю. И. и др. Укр. хим. ж., 1970, т. 36, с. 468—471.
16. Роде А. А. Основы учения о почвенной влаге. Л., Гидрометеоиздат. 663 с.
17. Сергеев Е. М. Грунтование. М., МГУ, 1971. 594 с.
18. Райтбурд Ц. М., Слонимская М. В. В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. М., МГУ, 1970, вып. 1, с. 78—102.
19. Жданов С. П. В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., МГУ, 1957. 367 с.
20. Добычин Д. П., Киселева Н. Н. ЖФХ, 1958, т. 32, вып. 11, с. 27—33.
21. Бокий Г. Б. Вестник Московского университета. Серия IV. Геология, 1961, № 1, с. 15—21.
22. Posnak E., Merwin H. E. Am. J. Sci., 1919, v. 47, p. 313—320.
23. Morimoto T., Hagao M., Tokuda F. Bull. Chem. Soc. Japan., 1968, v. 41, p. 1533—1537.
24. Ghonem N. A,, Oussa A. R., Girgis B. S. Farbe+ +Lack, 1969, № 9, Bd. 839—844.

УДК 667.522.66.063.6:667.521.1

Оптимизация технологии изготовления печатных красок из водных дисперсий сажи

В. В. БЕСКОВ, В. П. ЗАХАРЫЧЕВ, В. А. АГАПОВ
(ВНИИ комплексных проблем полиграфии, Торжокский завод полиграфических красок)

До настоящего времени диспергирование пигментов в связующем остается наиболее трудоемким процессом изготовления эмалей и красок [1, с. 129, 194]. С целью сохранения первоначальной дисперсности пигмента, а следовательно, сокращения процесса его диспергирования наиболее рационально использовать способ изготовления красок путем прямого перевода пигментов из водной дисперсии в масляную (связующее), минуя сушку и размол («фляшинг»-процесс) [2]. Несмотря на специфику технологии получения сажи, «фляшинг»-процесс весьма эффективен для изготовления черных печатных красок [3] в случае предварительной обработки сажи водными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ) и интенсивной пептизации сажевых частиц. Использование в производстве печатных красок отбивки водной фазы с помощью связующего взамен традиционной технологии, основанной на длительном перетире сажи ДМГ-105«А» в связующем, дает возможность значительно сократить общий цикл изготовления красок и улучшить их качество (оптические и печатно-технологические свойства). В связи с этим возникла проблема оптимизации процесса отбивки водной фазы из сажевых паст с учетом определения необходимого соотношения компонентов в системе, их общей загрузки в смеситель, вязкости и природы связующего, температурных условий, скорости перемешивания и т. д. Основными критериями эффективности рассматриваемого процесса служили количество отделившейся водной фазы W (%), продолжительность τ или скорость W/τ процесса.

Технология отбивки воды связующим из сажевых дисперсий была использована применительно к черной высокоинтенсивной краске 2515-01, в рецептуру которой входит изофталевая алкидная смола. Отбивка воды проводилась при помощи этого связующего на лабораторном червячном смесителе при постоянной температуре (20 °С).

На рис. 1 показано изменение W и τ в зависимости от весовых отношений воды к саже $M_в/M_п$ и связующего к саже $M_с/M_п$, а также от степени загрузки смесителя водной пастой сажи и связующим $M_{общ}$, рассчитанной относительно рабочего объема смесителя. Видно, что эффективность отбивки зависит от указанных соотношений, достигая максимального значения при $M_в/M_п$=1,8 кг/кг; $M_с/M_п$= 1,2—1,4 кг/кг и $M_{общ}$=0,65—0,7 кг/л. Для достижения оптимального соотношения $M_в/M_п$ необходимо то количество воды (в общем случае водной фазы), которое обеспечивает полное смачивание поверхности частиц пигмента, заполнение пустот, капиллярных образований внутри агломератов частиц и переход системы в предельно флокулированное состояние с рыхлой коагуляционной структурой. Это позволяет значительно уменьшить гистерезис смачивания сажи связующим и повысить эффективность процесса отбивки воды [2].

При оптимальном соотношении $M_в/M_п$ установлено требуемое количество связующего—алкидной смолы для отбивки воды из пасты. Полученное значение $M_с/M_п$, как видно из рис. 1, достаточно близко к маслоемкости взятой сажи ДМГ-105«А» (0,8—0,9 г/г), т. е. к тому количеству масла, которое идет для заполнения пустот в агломератах и агрегатах частиц и образования адсорбционных слоев на поверхности частиц пигмента. Вероятно, большая часть связующего расходуется на лиофилизацию поверхности и образование адсорбционных слоев, ибо значение $M_с/M_п$ относится к случаю флокулированных частиц сажи, формирующих тиксотропную структуру через водные прослойки. В результате флокуляции частиц и «разрыхления» структуры под действием воды облегчается доступ к поверхности и адсорбция поверхностно-активных молекул связующего. С целью оптимизации «фляшинг»-процесса в водную пасту сажи следует вводить столько связующего, чтобы перекрыть его расход на образование адсорбционных слоев вокруг частиц сажи. Это количество связующего соответствует величине маслоемкости сажи. При недостатке связующего в водной пасте сажи ($M_с/M_п<1$) степень и скорость отбивки воды заметно снижаются (см. рис. 1). Избыток связующего оказывает мень-

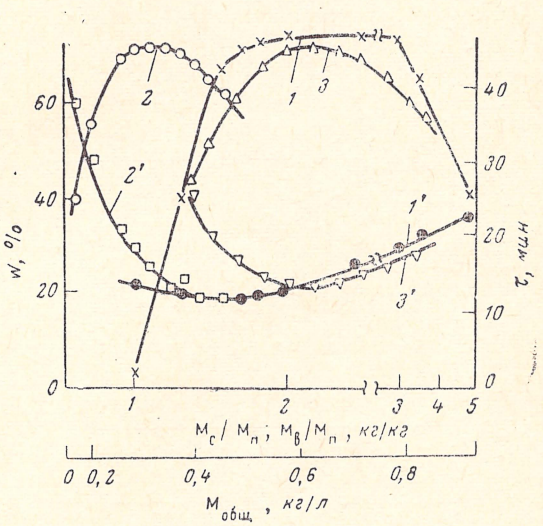


Рис. 1. Влияние соотношения компонентов в сажевой пасте и степени загрузки смесителя $M_{общ}$ на количество отделившейся воды W (*1—3*) и продолжительность процесса отбивки τ (*1′—3′*):
1,1′ — $M_в/M_п$; *2,2′* — $M_с/M_п$; *3,3′* — $M_{общ}$.

шее влияние на эффективность процесса отбивки воды, чем его недостаток.

Используя найденные оптимальные соотношения компонентов в системе водная паста сажи — алкидная смола, определяли необходимую степень загрузки смесителя $M_{общ}$. Как следует из рис. 1 (кр. *3,3′*), процесс отбивки воды наиболее рационально протекает при $M_{общ}$= 0,65—0,7 кг/л. При перегрузке смесителя эффективность процесса падает вследствие образования в рабочем пространстве неподвижной зоны, где отсутствует перемешивание пасты. Установленную лабораторным путем величину $M_{общ}$ следует уточнять в зависимости от объема и конструктивных особенностей смесителя, скорости перемешивания, реологических свойств связующего и пигментных паст.

Из рис. 2 видно, что степень и скорость отбивки воды от сажи зависит от вязкости связующего, температуры и скорости перемешивания. Оптимальным условиям процесса отбивки воды соответствует вязкость связующего 150—200 П при 20 °С и скорость перемешивания пасты n=60 об/мин. В случае превышения вязкости связующего значительно уменьшается скорость процесса (кр. *3′*), а при интенсификации перемешивания пасты снижается количество отделившейся воды W (кр. *2*). Последнее, очевидно, связано с некоторым эмульгированием воды в связующем. Аналогично можно объяснить снижение эффективности процесса отбивки воды от сажевых паст в зависимости от температуры (кр. *1,1′*). По-видимому, с увеличением температуры в системе вода — связующее нарушается энергетический баланс, что вызывает усиливающуюся солюбилизацию воды в связующем [4, с. 23].

Увеличение температуры, хотя и приводит к незначительному сокращению процесса отбивки, однако резко снижает количество отделившейся водной фазы (рис. 2, кр. *1*), с чем связано уменьшение скорости процесса отбивки (кр. *1*). Поэтому в технологии «фляшинг»-процесса рационально поддерживать обычную температуру пасты (20—25 °С), без подогрева, во избежание эффекта солюбилизации воды в связующем. При этом межфазное натяжение на границе раздела водная фаза—связующее должно быть не ниже некоторого предела (в нашем случае $\sigma_{вс}$=19,2 дин/см).

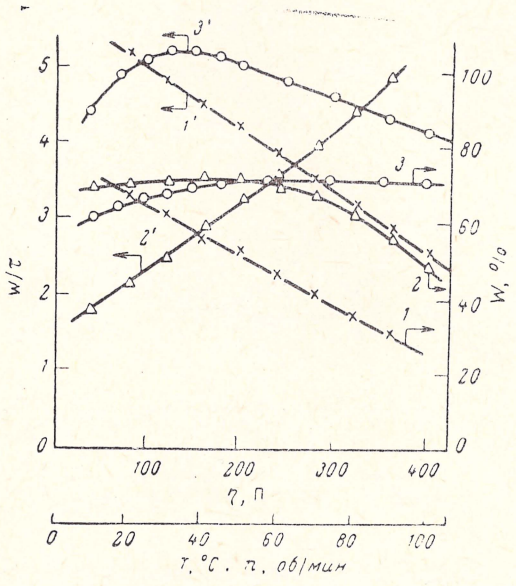


Рис. 2. Влияние температуры T (*1, 1′*), скорости перемешивания n (*2, 2′*), вязкости алкидного связующего η (*3, 3′*) на степень W и скорость W/τ отбивки водной фазы из паст сажи ДМГ-105«А».

Нами показано, что скорость «фляшинг»-процесса зависит не только от вязкости и скорости перемешивания пасты, но также от дисперсности пигмента (r — радиус частиц пигмента) и давления P_σ, возникающего за счет термодинамической силы перемещения f_σ частиц.

Как известно [4], уравнение Максвелла определяет связь между скоростью перемещения отдельных сферических частиц, модулем упругости среды E и давлением P:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{1}{E} \cdot \frac{dP}{d\tau} + \frac{P}{\tau} \qquad (1)$$

Интегрируя уравнение (1) в пределах от 0 до 2 r и выражая давление P как сумму P_1 — внешнего давления, создаваемого за счет перемешивания, и давления P_σ, вызываемого термодинамической силой $f_\sigma = 2\pi r(A - \sigma_{вс})$, получаем:

$$\tau = \eta\left(\frac{r^2}{0{,}5P_1 + (A - \sigma_{вс})} - \frac{1}{E}\right) \qquad (2)$$

где A — работа смещения частиц, определяемая разницей свободной поверхностной энергии их на границе раздела с водой и со связующим (2).

Таким образом, производительность «фляшинг»-процесса может быть повышена вследствие применения более высокодисперсных пигментов и понижения натяжения на границе раздела между водой и связующим $\sigma_{вс}$.

С помощью метода планирования эксперимента нами сделана попытка обобщить полученные данные и найти оптимальные условия проведения процесса отбивки воды от пигментных паст. В качестве основных факторов (независимых переменных), определяющих процесс отбивки воды, выбраны: x_1 — температура, °С; x_2 — соотношение водная фаза — сажа $M_в/M_п$, г/г; x_3 — соотношение связующее — сажа $M_с/M_п$, г/г. Значения остальных факторов, влияющих на процесс и ранее изученных, поддерживались постоянными: общая степень загрузки смесителя 0,65 кг/л, скорость перемешивания системы 60 об/мин, вязкость связующего 200 П, межфазное натяжение на границе раздела водная фаза — связующее $\sigma_{вс}$=19,2 дин/см. Отбивка воды осуществлялась на лабораторном червячном смесителе, ее продолжительность составляла 15 мин.

Уровни и интервалы варьирования факторов взяты, исходя из проведенных исследований (см. рис. 1 и 2), данные которых позволили предположить, что условия эксперимента соответствуют почти стационарной области на поверхности отклика. Поэтому было применено ротатабельное планирование второго порядка, при использовании которого отпадает необходимость в постановке дополнительных параллельных опытов для оценки дисперсии воспроизводимости.

Экспериментально найденный экстремум параметра оптимизации процесса отбивки водной фазы был проверен при изготовлении нескольких промышленных партий черной высокоинтенсивной краски 2515-01 в производственном смесителе емкостью ~700 кг на Торжокском заводе полиграфических красок. Количество отделившейся водной фазы в этих условиях по всех случаях составляло 80—82%. Производственная проверка указывает на достоверность полученных лабораторным путем данных по оптимизации «фляшинг»-процесса при изготовлении черных печатных красок и достаточно высокий уровень проведения математического планирования эксперимента при поиске оптимальных условий процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермилов П. И. Диспергирование пигментов. М., «Химия», 1971. 292 с.
2. Gomm A. S., Hull G., Moilliet I. L. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1968, v. 51, № 2, p. 143.
3. Саванов Л. П., Романова В. И., Бесков В. В. В кн.: Полиграфическая промышленность. Реферативная информация. М., ЦБНТИ по печати, «Книга», 1972, № 8 (39), с. 3.
4. Торнер Р. В. Основные процессы переработки полимеров. М., «Химия», 1972. 447 с.

УДК 667.61:678.674:547.421/.424+678.652'737'21

Олигоэфиры на основе высших 1,2-гликолей для покрытий горячей сушки

Л. Д. ШАПОВАЛОВ, Г. Н. ВЕДЕНОВ, Т. С. СКРОДСКАЯ, Л. Х. КИЗИЛОВА

(Днепропетровский лакокрасочный завод им. М. В. Ломоносова, Днепропетровский Госуниверситет им. 300-летия воссоединения Украины с Россией)

В качестве алкидной составляющей алкидно-меламиновых эмалей применяют [1] глифталевые смолы, модифицированные растительными маслами или одноосновными кислотами (синтетические жирные кислоты, жирные кислоты растительных масел, ароматические кислоты и др.). Известно, что свойства алкидно-меламиновых покрытий (Пк) в большой степени зависят от содержания в исходном переэтерификате для алкидной смолы α-моноглицерида [2, с. 104—112; 3]. Вместе с тем в процессе получения алкидных смол трудно регулировать состав переэтерификата, так как в нем содержится равновесная смесь полиола, моно-, ди- и триглицеридов [4]. Различные партии алкидной смолы отличаются по составу из-за нестабильного соотношения между α и β-моноглицеридами, α,α- и α,β-диглицеридами [2]. При жирнокислотном методе синтеза алкидных смол в реакционной массе также имеется широкий набор продуктов, поскольку взаимодействие одноосновной жирной кислоты и полиола приводит к появлению неполных эфиров полиола и кислоты. Поэтому несомненный интерес представляют соединения, позволяющие сузить набор гидроксилсодержащих компонентов при синтезе алкидных смол, а следовательно, и фракционный состав последних.

В литературе имеются сообщения о получении высококачественных алкидно-меламиновых Пк на основе глицидилового эфира α-разветвленных кислот (Кардюра Е), который можно рассматривать как 100%-ный α-моноглицерид [1,5], а также отдельные патентные данные о том, что алкидно-меламиновые Пк, полученные с использованием в качестве алкидной составляющей полиэфиров на основе 1,2-гликолей фракции C_6—C_{20}, отличаются повышенными защитными и физико-механическими свойствами [1,6—9].

Целью данной работы являлось изучение свойств алкидно-меламиновых Пк на основе 1,2-алкандиолов (алкидная составляющая). Были использованы 1,2-гликоли* фракции C_8—C_{10}, полученные [10, с. 495] муравьинокислым методом. Синтез олигоэфиров проводили в стеклянном реакторе при 180—220 °С в токе азота при одновременной загрузке компонентов. Рецептуры синтезированных олигоэфиров приведены в табл. 1, характеристика полученных продуктов — в табл. 2.

Таблица 1

Компоненты	Опыты			
	1	2	3	4 и 5
1,2-гликоли фракции C_8—C_{10}	43,46	42,16	39,27	37,30
Фталевый ангидрид	46,64	46,33	47,00	47,20
Малеиновый ангидрид	1,00	1,00	1,00	1,00
Глицерин	8,90	11,51	13,73	14,50
Избыток гидроксильных групп, %	20,4	35,0	39,0	36,5
Соотношение OH:COOH, моли	1,20	1,35	1,39	1,36
Расчетная степень завершенности реакции, %	92,5	91,5	90,0	89,7

* Образцы, синтезированные во ВНИИПКНефтехим, имели следующие показатели: плотность 0,9361 г/см³, n_D^{20} 1,4522, гидроксильное число 625 мг КОН/г, кислотное число 0,2 мг КОН/г, эфирное число 11 мг КОН/г, бромное число 0.

Таблица 2

Показатели	Опыты				
	1	2	3	4*	5*
Продолжительность конденсации, ч	6	6	8	13	14
Цвет по иодометрической шкале	7	7	7	7	7
Вязкость 50%-ного раствора в ксилоле по ВЗ-4, с	20	20	32	72	130
Кислотное число, мг КОН/г	10,5	6,8	5,0	9,7	15,0
Гидроксильное число, мг КОН/г	76,5	123,4	126,0	105,0	90,0

* Опыт 4 проводили при 180—200 °С, опыт 5—при 210—220 °С.

Малеиновый ангидрид вводили в рецептуру для улучшения цвета смол.

Как видно из таблиц, для получения высоковязких продуктов конденсации расчетная степень завершенности реакции не должна превышать 89,7%, а содержание гликолей фракции C_8—C_{10} — 37%.

Для приготовления композиций применяли 50%-ный раствор олигоэфира в ксилоле и 50%-ный раствор бутанолизированной меламино-формальдегидной смолы К-421-02 или К-421-02 КБ. Установлено, что прозрачные Пк можно получать при соотношении (вес. ч) олигоэфир: К-421-02 КБ не менее 3 : 1. Отверждение Пк проводили в течение 1 ч при 120 °С. Данные о механических свойствах Пк приведены в табл. 3.

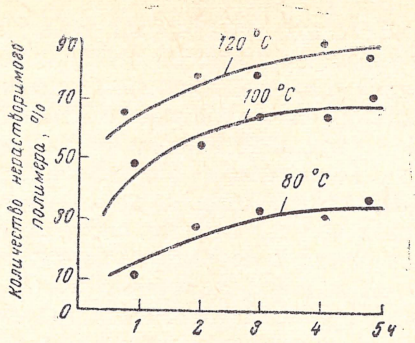
Таблица 3

Номер опыта	Твердость			Прочность при ударе, кгс·см		
	20 °С	60 °С	80 °С	Исходные	После термостарения при 100 °С в течение 120 ч	После светостарения в течение 50 ч
1	0,67	0,6	—	20	45	25
2	0,53	0,06	—	25	45	35
3	0,71	0,09	—	25	45	35
4	0,72	0,27	0,12	50	50	45
5	0,75	0,33	0,12	50	50	50

Примечание. Прочность при изгибе во всех случаях составляла 1 мм.

Установлено, что существенное влияние на механические свойства оказывает глубина поликонденсации олигоэфира, что можно объяснить исходя из общих представлений о структуре полимера трехмерного строения. Поскольку упруго-эластичные свойства трехмерной сетки в основном определяются гибкостью межузловых цепей [11, с. 83—112], а роль олигоэфира сводится к внутренней пластификации образующегося пространственно-сетчатого полимера, физико-механические свойства Пк будут определяться глубиной поликонденсации и содержанием гидроксильных групп в молекуле олигоэфира.

Действительно, улучшение физико-механических свойств наблюдается при вязкости продуктов конденсации 60—70 с по ВЗ-4 (ср. опыты 4, 5 и 1, 3). При низкой степени поликонденсации олигоэфира (вязкость порядка 30 с по ВЗ-4) покрытия обладают высокими твердостью и термопластичностью, неудовлетворительной прочностью при ударе, низкой степенью превращения (опыты 1—3).



Изменение количества нерастворимого полимера во времени.

Кинетика образования нерастворимого полимера* (на примере опыта 4) показана на рисунке.

При 120 °С отверждение заканчивается за 1 ч (твердость 0,8, содержание нерастворимого полимера 65%).

Покрытия испытывались на водо- и солестойкость (3%-ный раствор NaCl) в течение 45 сут, видимых изменений не обнаружено.

На основе полученных композиций были приготовлены белые эмали, пигментированные двуокисью титана рутильной модификации (ОКП 20%). Перетир проводили на бисерной мельнице до достижения степени перетира по «клину» не более 15.

Проверка связующего на основе 1,2-гликолей фракции C_8—C_{10} в эмалях показала, что опытные образцы обладают высокой твердостью и стабильны при термо- и светостарении. Пк значительно лучше переносят перегрев до 200 °С по сравнению с меламино-алкидной эмалью МЛ-283 (ВТУ НЧ-21023—69) и выдерживают испытания на водо- и солестойкость в течение 45 сут.

Полученные результаты позволяют считать целесообразными дальнейшие работы по выбору оптимальной фракции диолов, разработке конкретных рецептур олигоэфиров на их основе для композиций с карбамидными смолами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гершанова Э. Л., Сорокин М. Ф., Семина Р. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 3, с. 80—84.
2. Соломон Д. Г. Химия органических пленкообразователей. М., «Химия», 1971. 320 с.
3. Fletcher J. R., Polgar L., Solomon D. H. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, p. 659.
4. Юхновский Г. Л., Волосюк В. М. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 5, с. 18—21.
5. Беляева К. П. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 5, с. 14—17.
6. J. Japan Soc. Colour Mater., 1966, v. 39, № 9, p. 441.
7. Япон. пат. 20366, 1966.
8. Япон. пат. 20360, 1966; РЖХим, 1968, 10С726П.
9. Пат. США 3506621, 1968.
10. Органические реакции. Сборник 7. Под ред. Р. Адамса. М.. Издатинлит, 1956. 552 с.
11. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., «Наука», 1967. 372 с.

* Методом экстракции свободных пленок ксилолом в аппарате Сокслета в течение 10 ч.

УДК 667.622.117.22:542:65.012.2

Использование метода математического планирования эксперимента при исследовании процесса синтеза «зародышевой» суспензии в производстве желтого железоокисного пигмента

В. С. КОТИКОВ, Ф. М. МИРЗАЕВ, М. А. ОСОВЕЦКИЙ
(Ташкентский лакокрасочный завод)

Технология получения желтого железоокисного пигмента [1, с. 419—437; 2—5] предусматривает приготовление «зародышевой» суспензии, представляющей собой свежеприготовленный гидрат окиси железа. Последний получают путем окисления гидрата закиси железа кислородом воздуха при 20—30 °С.

У исследователей нет единого взгляда на механизм действия «зародышей». Одни приписывают им роль затравочных кристаллов [2, 5], другие [6] склонны считать «зародыши» свободной мета-железистой кислотой $HFeO_2$ и в основу синтеза пигмента закладывают химическое взаимодействие между «зародышами» и гидратом окиси железа, образующимся в результате окисления закисной соли железа в окисную с последующим гидролизом окисной соли. Однако все признают, что роль «зародышей» велика и присутствие их в реакционной среде позволяет значительно улучшить качество готового продукта.

В литературе мы не обнаружили данных о влиянии различных факторов в процессе окисления гидрата закиси железа на скорость образования и свойства полученных «зародышей». Правда, имеется ряд работ [7—9], посвященных окислению ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} кислородом воздуха, но условия проведения описанных процессов столь отличны от условий получения «зародышей», что могут лишь частично дать представление о механизме их образования, который, по нашему мнению, требует более детального и тщательного изучения.

Поскольку на процесс получения «зародышей» влияет много факторов (температура, расход воздуха, избыток $FeSO_4$, наличие в купоросе свободной H_2SO_4 и т. д.), нами был спланирован дробный факторный эксперимент (ДФЭ) типа 2^{4-1} с генерирующим соотношением $x_4 = x_1x_2x_3$ и определяющим контрастом $1 = x_1x_2x_3x_4$.

В качестве входных параметров были заложены следующие факторы: x_1 — температура ведения процесса, °С; x_2 — избыток $FeSO_4$ (%) от количества его, затрачиваемого на осаждение; x_3 — расход воздуха на окисление, л/мм²·мин; x_4 — концентрация свободной серной кислоты в растворе, г/л.

Шаг и интервалы варьирования приведены в табл. 1.

С целью устранения влияния посторонних примесей, для постановки опыта были использованы химически чистые $FeSO_4$, H_2SO_4, аммиачная вода. Опыты проводились в двукратной повторности и были рандомезированы, т. е. реализация их производилась в случайном порядке с помощью таблицы случайных чисел.

Таблица 1

Уровень	Факторы			
	X_1	X_2	X_3	X_4
Основной (О)	25	60	0,003	0,625
Интервал варьирования (ΔX)	5	40	0,001	0,625
Верхний (+1)	30	100	0,004	1,25
Нижний (—1)	20	20	0,002	0

Постоянными параметрами поддерживались:

1. Количество NH_3 в пересчете на 100%, которое бралось исходя из расчета получения «зародышевой» суспензии с концентрацией 20 г/л.

2. Реакционный объем компонентов, равный 800 мм.

Синтез проводили следующим образом: готовили раствор купороса с концентрацией 140—160 г/л, который затем разбавляли водой, а в случае необходимости — и серной кислотой в зависимости от уровня варьирования факторов (см. табл. 1). Полученную систему термостатировали при температуре опыта (X_1), после чего частично нейтрализовали аммиачной водой с концентрацией 22—25%. Процесс нейтрализации проводили при непрерывном перемешивании реакционной массы, которое продолжалось после окончания подачи нейтрализующего агента еще 15 мин. Далее мешалку отключали и начинали окисление гидрозакиси, выпавшей в осадок, кислородом воздуха, барботирующего через реакционную массу. Расход воздуха замеряли по стеклянному ротаметру типа РС-3, причем замеряемый объем относили к единице площади окисляемой массы (л/мм²·мин).

Отношение диаметра основания реакционного объема к его высоте составляло примерно 1 : 1,3. Окончание процесса определяли по изменению цвета суспензии и значению pH, замеряемому на лабораторном pH метре типа pH-340, которое в конце процесса было 4,2—4,5.

По окончании опыта находили концентрацию твердого вещества в суспензии [10] и время, затраченное на окисление. Полученные «зародыши» тщательно отмывались от $FeSO_4$ (отрицательная проба на ион SO^{2-} в промывных водах) и анализировались на содержание в них основного вещества в пересчете на Fe_2O_3.

В качестве функции отклика (Y) были приняты следующие величины: Y_1 — концентрация сухого вещества в суспензии, г/л; Y_2 — содержание основного вещества в «зародыше» в пересчете на Fe_2O_3; Y_3 — скорость синтеза зародышей, г/л·ч.

Кодовое обозначение матрицы и результаты экспериментов в виде усредненных значений двух параллельных опытов представлены в табл. 2.

По соответствующим руководствам [11, с. 12—13; 12, с. 802—803], для каждого Y проводился расчет коэффициентов регрессии, значимость которых в дальнейшем определялась по критерию Стьюдента при уровне значимости 0,05. После удаления незначимых коэффициентов были выдвинуты регрессионные уравнения первого порядка, однозначно опре-

Таблица 2

Кодовое обозначение строк матрицы	1	*ac*	*cd*	*bd*	*ab*	*ad*	*bc*	*abcd*
Функции отклика Y_1	20,95	22,6	20,1	19,05	24,85	21,75	21,65	21,6
Y_2	85,15	84,77	84,52	84,26	85,57	85,42	84,42	84,35
Y_3	3,69	9,04	8,96	3,91	4,97	5,06	8,12	9,37

деляющие полиномиальную зависимость соответствующих выходных параметров от входных параметров и их парных взаимодействий:

$$Y_1 = 21{,}57 + 1{,}13X_1 - 0{,}94X_4 - 0{,}52X_1X_3 \quad (1)$$

$$Y_2 = 84{,}81 - 0{,}295X_3 \quad (2)$$

$$Y_3 = 6{,}64 + 0{,}47X_1 + 2{,}27X_3 \quad (3)$$

Проверка данных уравнений по критерию Фишера при вероятности 95% показала, что все полученные уравнения являются адекватными.

Анализ уравнений позволяет сделать следующие заключения: содержание сухого вещества в суспензии почти в равной степени зависит от температуры и концентрации H_2SO_4 в растворе $FeSO_4$ (ур. 1), причем оно возрастает с ростом температуры и уменьшается с увеличением количества кислоты. Избыток купороса и расход воздуха сами непосредственно на содержание сухого вещества влияния не оказывают, однако при парном взаимодействии их с H_2SO_4 и температурой, соответственно, это влияние значительно.

Как видно из табл. 2, содержание сухого вещества в суспензии, за исключением опыта *bd,* превышает расчетное. Это можно объяснить тем, что кроме окисления $Fe(OH)_2$ до FeOOH, параллельно протекает процесс окисления $FeSO_4$ до $Fe_2(SO_4)_3$ и идет гидролиз последней соли. О наличии такого процесса свидетельствует, в частности, значение pH получаемой суспензии (4,2—4,5), так как pH, характерное для раствора $FeSO_4$, на целую единицу выше (5,2) [1].

Содержание основного вещества в «зародышах» в пересчете на Fe_2O_3 находится в пределах 84,5—85,2% и зависит только от расхода воздуха (ур. 2). Как видно, данная зависимость прямолинейна и с уменьшением расхода процент Fe_2O_3 в «зародышах» увеличивается.

Скорость окисления гидрозакиси железа до гидроокиси зависит как от температуры процесса, так и от количества воздуха, идущего на окисление (ур. 3), причем расход воздуха оказывает гораздо большее влияние. Такое явление указывает на то, что синтез «зародыша» происходил в той области окисления Fe^{2+} до Fe^{3+}, которая лимитировалась скоростью диффузии кислорода к поверхности гидрозакиси. Поэтому (при данных условиях) перемешивания массы за счет одного барботажа недостаточно, и окисление следует вести при дополнительном механическом перемешивании, что будет служить предметом наших дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., Госхимиздат, 1960. 756 с.
2. Полински К. ЖПХ, 1966, т. 39, № 1, с. 49.
3. Смелов Е. А., Смирнов Г. Н. Авт. свид. 256138. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1969, № 34, с. 63.
4. Кашеринников Г. О. Авт. свид. 213996. «Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1968, № 11, с. 61.
5. Пат. США 2388659, 1943.
6. Кашеринников Г. О. ЖПХ, 1968, т. 41, № 6, с. 1190—1195.
7. Белопольский А. П., Урусов В. В. ЖПХ, 1948, т. 21, № 9, с. 903.
8. Кузьминых И. Н., Бабушкина М. Д. ЖПХ, 1955, т. 28, № 6, с. 565.
9. Гецкин Л. С., Пономарев В. А. ЖПХ, 1956, т. 29, № 7, с. 981.
10. Таубе П. Р., Баранова А. Г. Практикум по химии воды. Работа 8. М., «Высшая школа», 1971. 128 с.
11. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., «Наука», 1956. 338 с.
12. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Л., Госхимиздат, 1971. 882 с.

УДК 667.61:66.063.6

Непигментированные покрытия повышенной эластичности из водных дисперсий привитых сополимеров

Л. Б. МАКАРОВА, Э. П. ДОНЦОВА, Т. В. ВЛАСОВА, В. В. ЮРЧЕНКО, Д. М. ЯНОВСКИЙ, В. Е. ГУЛЬ

(Московский технологический институт мясной и молочной промышленности)

В настоящее время наиболее перспективны защитные покрытия (Пк), формируемые из водных дисперсий полимеров. Нами предложена и успешно проверена в лабораторных условиях водная дисперсия сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом с соотношением мономерных звеньев в макромолекуле 65 : 35 — ВИХ-65 [1].

Водные дисперсии сополимера ВИХ-65, названные ВХВД-65, формируют при комнатной температуре без введения пластификаторов пленки с хорошими механическими характеристиками и низкой газо-, паропроницаемостью и набуханием в воде [2, 3]. Однако при пленкообразовании на подложках неправильной формы наблюдается растрескивание Пк в местах изгибов из-за недостаточной эластичности жесткоцепного полимера [1]. Устранить этот недостаток удается, смешивая ВХВД-65 с водными дисперсиями эластомеров [4, 5]. Но при этом для получения агрегативно устойчивых и нерасслаивающихся в процессе пленкообразования смесей требуется дополнительное введение эмульгатора и загустителей, что ухудшает свойства формируемых Пк [6].

Одним из способов повышения эластичности жесткоцепного полимера служит [7, 8] прививка его к эластомерам, которая может осуществляться как при суспензионной, так и при эмульсионной сополимеризации. Заслуживает внимания и то, что при привитой сополимеризации для повышения эластичности ПВХ достаточно 6—12% эластомера [7], в то время как у смесей ПВХ с эластомерами повышение эластичности наблюдается, как правило, при содержании эластомера 30—40% [4]. Для получения водостойких Пк при комнатной температуре на различных подложках неправильной формы исследовали возможность повышения эластичности сополимера ВИХ-65 путем проведения его синтеза в среде водных дисперсий эластомеров, что и явилось целью данной работы.

Руководствуясь литературными данными [9, 10] о принципиальной возможности использования ряда эластомеров для повышения эластичности жесткоцепных полимеров, выбрали водные дисперсии следующих эластомеров: бутилкаучука (БК), хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ), полибутилакрилата (ПБА), эпоксидированного полидивинила (ЭД-3), сополимера этилена с винилацетатом (ЭВА) — пластификатором ПВХ, и в их среде проводился синтез латексов ВХВД-65. Синтез модифицированных латексов осуществляли по схеме, предложенной ранее для синтеза ВХВД-65 [3], с некоторыми изменениями.

В реактор загружали воду с определенным количеством дисперсии эластомера, инициатора — персульфата аммония (0,5% от массы мономеров), эмульгатора — алкилсульфоната натрия (1—2% от содержания водной фазы) и затем мономеры — винилиденхлорид и винилхлорид в весовом соотношении 65 : 35. Процесс сополимеризации вели в атмосфере азота при давлении 4 ат и 55 °С до момента, при котором давление в реакторе достигает атмосферного, что свидетельствует о полном завершении процесса.

Коллоидно-химические характеристики синтезированных латексов, которые формируют при комнатной температуре сплошные пленки, и физико-механические характеристики пленок, сформированных из них при комнатной температуре (табл. 1), определялись по методикам, описанным ранее [1—3].

Таблица 1

Эластомер	Содержание, %	Содержание эмульгатора, %	pH	Плотность, г/см³	Сухой остаток, %
БК	4	2	5	1,192	48,8
ХСПЭ	20	1	6,5	1,17	40
ПБА	7	4	7	1,203	45
	7	2	7	1,121	43,2
ЭВА	10	2	6	1,205	38,0
	15	2	6	1,269	42
	4	1	7	1,192	40
	7	1,5	7	1,167	37
ЭД-3	7	1	7	1,25	41,2
	10	1	7	1,201	43,4
	7	2	7	1,231	40,5

Все синтезированные латексы агрегативно устойчивы и не расслаиваются в процессе пленкообразования, хотя, как видно из табл. 1, содержание эмульгатора в них составляет всего 1—2%. Это в 2—4 раза меньше по сравнению со смесями того же состава, для агрегативной устойчивости которых необходима степень покрытия латексных частиц эмульгатором >100%, что обеспечивается только при содержании эмульгатора в системе 4—6%. Агрегативная устойчивость синтезированных латексов при меньшем содержании эмульгатора связана с тем, что синтез ВИХ-65 осуществляется в латексных частицах эластомера. Поэтому свободная поверхность образующихся латексных частиц гораздо меньше, чем у смесей тех же латексов друг с другом.

За критерий пластифицирующей способности сополимера ВИХ-65 эластомерами принимали изменение предела вынужденной эластичности и относительного удлинения при разрыве. Для пленок из исходного латекса ВХВД-65 и латексов ВХВД-65, синтезированных в среде водных дисперсий БК, ХСПЭ, ПБА, диаграммы σ—ε имеют вид, характерный для жесткоцепных полимеров (высокие значения предела вынужденной эластичности, разрушающего напряжения — $\sigma_в$=250 кг/см², $\sigma_р$=230—150 кг/см² и низкие значения удлинения при разрыве — $\varepsilon_р$ 50—100%). Кривые σ—ε для пленок из латексов ВХВД-65, синтезированных в среде водных дис-

персий ЭВА и ЭД-3, характерны для пластифицированных жесткоцепных полимеров. При деформировании пленок из модифицированных латексов наблюдается снижение предела вынужденной эластичности с 250 (ВХВД-65) до 100—80 кг/см² и появление вынужденно-эластической деформации $\varepsilon_в$ = =120—140%, удлинение при разрыве $\varepsilon_р$ возрастает до 500—600%. Следовательно, эластические свойства ВИХ-65 улучшаются при синтезе его в среде водных дисперсий ЭВА и ЭД-3, а при проведении синтеза в среде водных дисперсий БК, ХСПЭ, ПБА остаются без изменения. Вероятно, это различие объясняется составом сополимеров и свойствами формируемых латексных частиц, так как не все перечисленные эластомеры в одинаковой мере способны к инициированию с образованием частиц привитого сополимера.

Большое значение при модификации ВИХ-65 имеет выбор оптимального количества эластомера: от этого зависят не только прочностные характеристики пленок, но и их газопаропроницаемость и набухание. Поэтому целесообразно синтезировать латексы с наименьшим содержанием эластомера. Были синтезировны модифицированные латексы ВХВД-65 с различным содержанием ЭВА и ЭД-3 и изучены свойства пленок, сформированных из этих латексов при комнатной температуре.

При содержании эластомера 4% улучшения эластических свойств сополимера не наблюдается и диаграммы σ—ε для пленок из модифицированных латексов имеют вид, характерный для жесткоцепных полимеров. Характер деформации пленок меняется при увеличении содержания эластомера до 7—10%. Пластифицирующее действие 7—10% ЭВА обусловливает снижение $\sigma_в$ до 90—100 кг/см² и наличие вынужденно-эластической деформации $\varepsilon_в$= =130—140% и удлинения при разрыве $\varepsilon_р$=500%. Дальнейшее увеличение содержания ЭВА до 15% не приводит к повышению эластичности пленки — $\varepsilon_в$ и $\varepsilon_р$ остаются практически без изменения, но происходит снижение $\sigma_в$ до 50—75 кг/см².

Для пленок из латекса ВХВД-65, модифицированного 7% ЭД-3, предел вынужденной эластичности $\sigma_в$=100 кг/см², $\varepsilon_в$=110%, $\varepsilon_р$=340%. При содержании 12% ЭД-3 совместимость полимеров ухудшается, что приводит к формированию хрупких пленок. Кроме того, с увеличением содержания эластомера ухудшаются паропроницаемость и набухание модифицированных пленок в различных средах (табл. 2).

Таблица 2

Состав композиции, %	Плотность, г/см³	Паропроницаемость, г/дм²	Набухание равновесное, %		
			Вода	Жирная среда	Кислая среда
ВИХ, 100	1,65	0,009	7	Растворяется	1,7
ВИХ:ЭВА = 93:7	1,579	0,012	10	—	1,4
ВИХ:ЭВА = 90:10	1,551	0,036	12	—	1,6
ВИХ:ЭВА = 85:15	1,545	0,052	13	—	3,5
ВИХ:ЭД-3 = 96:4	1,573	0,018	7	3,5	2,2
ВИХ:ЭД-3 = 93:7	1,573	0,025	4	3,2	2,6
ВИХ:ЭД-3 = 90:10	1,580	0,03	8	3,8	3,3

Таким образом, было установлено, что при проведении синтеза ВИХ-65 в среде водных дисперсий эластомеров ЭВА и ЭД-3 наилучшими физико-механическими характеристиками обладают пленки из латексов, содержащих 7—10% эластомера. Из таких латексов при комнатной температуре формируются сплошные эластичные покрытия на бумаге, картоне и различных подложках неправильной формы из дерева, прессованной стружки и других материалов. Покрытия очень хорошо адгезируют к субстрату, обладают высокой стойкостью к удару, низкой паропроницаемостью и набуханием в воде и жирных средах.

Предполагается выпуск опытно-промышленных партий модифицированных дисперсий на опытном заводе НИХП, г. Дзержинск.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е. и др. Высокомол. соед., 1970, № 3, с. 671—673.
2. Донцова Э. П. и др. Пласт. массы, 1969, № 1, с. 31—33.
3. Донцова Э. П. и др. Пласт. массы, 1969, № 7, с. 52—54.
4. Донцова Э. П. Диссертация. МТИММП, 1969.
5. Гуль В. Е. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 1, с. 43—46.
6. Снежко А. Г. и др. В кн.: Формирование покрытий из водных дисперсий полимеров на сырах. М., ЦНИИТЭИ, 1969. 16 с.
7. Bartl H., Hardt D. Add. & Cond. Polym. Process., 1969, v. 91, p. U 766—778.
8. Hardt D. Brit. Polym. Sci., 1969, v. I, September, p. 623—641.
9. Цереза Р. Блок- и привитые сополимеры. Пер. с англ. М., «Мир», 1963. 186 с.
10. Баттерд Г., Треггер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Пер. с англ. М., «Химия», 1970, 216 с.

УДК (678.674+678.632'32'21):667.637:672.46

Новые феноло-алкидные эмали для окраски молочных фляг

Н. В. МАЙОРОВА, М. И. КАРЯКИНА, Б. П. КОСМАЧЕВСКИЙ

(ГИПИ ЛКП, ВНИИЭКИПродмаш)

В настоящее время ГОСТ 5037—66 на изготовление молочных фляг рекомендована феноло-алкидная эмаль ФА-737. Однако один из компонентов этой эмали — максимально бутанолизированный продукт МБП — серийно не выпускается.

Ранее был разработан новый тип пленкообразующего — на основе феноло-алкидной смолы, пластифицированной 5% диоктилфталата (ДОФ) [1, 2]. Задачей излагаемой работы являлось создание взамен эмалей ФА-737 рецептур эмалей на основе этого пленкообразующего.

Исследовалось влияние пигмента — двуокиси титана рутильной модификации марки РО-2 на структуру и свойства покрытий (Пк). Диспергирование пигмента в лаке проводили в бисерной мельнице.

Оптические и электронномикроскопические исследования систем с различным количеством TiO_2 показали, что наиболее равномерное распределение частиц пигмента в связующем наблюдается при ОКП 10%. Однако и в этом случае частицы располагаются не однородно, а в виде цепочек и небольших агрегатов, что свидетельствует о неравномерности структуры самого пленкообразующего, приводящей к возникновению в пленке участков с различной плотностью. Естественно, пигмент располагается преимущественно в менее упорядоченных областях по границам надмолекулярных структур [3].

В процессе атмосферного старения в исследуемых наполненных пленках имеет место агрегирование частиц пигмента и выделение их на поверхность Пк, что обусловлено структурными превращениями, протекающими в процессе старения вследствие сложных химических преобразований [4]. Определение меления пленок (по ГОСТ 16976—71) показало, что при 5% ДОФ после 100 ч старения получается 4 отпечатка, а после 200 ч — 8; последнее соответствует значительному мелению (рис. 1). Увеличение меления при атмосферном старении Пк свидетельствует о дальнейшем протекании процессов структурообразования; следовательно, в пигментированной системе 5% пластификатора недостаточно для получения Пк со стабильными структурами*, как это имело место в лаковых пленках [4].

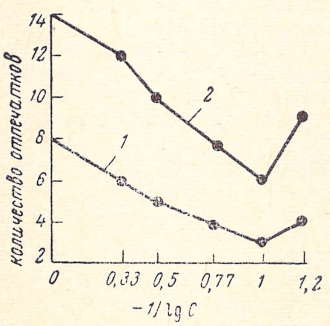


Рис. 1. Зависимость степени меления пигментированных TiO_2 феноло-алкидных пленок от концентрации пластификатора ДОФ и длительности старения (*1, 2* — старение в течение 100 и 200 ч соответственно).

В связи с этим исследовалось влияние различных количеств пластификатора. Наиболее устойчивыми к процессу меления (в аппарате ИП-1-3 по циклу 3—17) оказались пленки, содержащие 10% ДОФ (см. рис. 1). Это также подтверждается устойчивостью Пк к атмосферной пыли и грязи [5].

Следовательно, в пигментированных пленках, пластифицированных 10% ДОФ, в процессе старения происходит стабилизация надмолекулярных структур, обеспечивающая сохранение их исходных свойств. При малом количестве пластификатора или при его отсутствии пигмент по границам структурных образований распределяется неравномерно, что еще больше усиливает гетерогенность системы. Наряду с недостаточной подвижностью полимерных молекул вблизи поверхности твердой фазы [6, с. 162—172] этот фактор может вызвать повышение внутренних напряжений; нарушится взаимосвязь пигмент — полимер. Кроме того, напряженные связи в первую очередь подвергаются деструкции [7], что способствует снижению атмосферостойкости Пк. Введение более 10% пластификатора вызывает ослабление связей между структурными элементами полимера, между пигментом и связующим. В результате этого при атмосферном воздействии начинает интенсивно протекать процесс меления (см. рис. 1).

Данные по атмосферостойкости Пк хорошо коррелируют с результатами исследований их физико-механических свойств (рис. 2 *а*). Как видим, уменьшение внутренних напряжений при оптимальном (10%) количестве ДОФ приводит к улучшению адгезии; аналогичным образом меняются и прочностные характеристики — разрывная прочность увеличивается до 200 кгс/см², относительное удлинение до 12—15%.

Поскольку введение в систему пигмента TiO_2 (на нем сорбируется часть пластификатора) приводит к повышению оптимальной концентрации ДОФ по сравнению с лаковой системой, представляло интерес исследовать композицию с пигментом, адсорбционное взаимодействие которого с пластификатором будет минимальным. В качестве такого пигмента была выбрана алюминиевая пудра ПАК-4, широко используемая в лакокрасочных материалах для окраски продовольственных машин. Оптимальное количество пудры — 4,3 об. %. Установлено, что в случае пигментирования феноло-алкидного лака

* При введении пигмента в систему происходит частичная адсорбция пластификатора на поверхности твердой фазы и реальное количество ДОФ в лаке уменьшается.

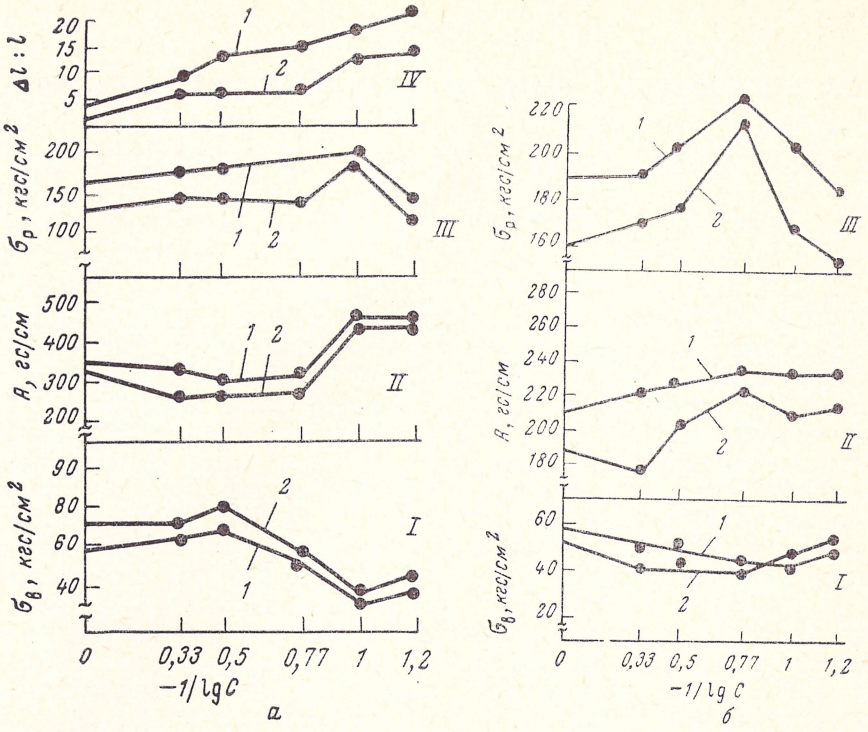


Рис. 2. Зависимость величины внутренних напряжений $\sigma_в$ (*I*), адгезии А (II), прочности на разрыв $\sigma_р$ (*III*) и относительных удлинений $\frac{\Delta l}{l}$ (*IV*) феноло-алкидных пленок, пигментированных TiO_2 (*а*) или ПАК-4 (*б*), от концентрации ДОФ:

1 — исходные пленки; *2* — пленки после старения в течение 200 ч.

алюминиевой пудрой изменения оптимальной концентрации пластификатора по сравнению с лаковой системой не наблюдается (рис. 2, *б*). Это можно объяснить тем, что крупные пластинчатые частицы ПАК-4 имеют меньшую удельную поверхность, чем частицы TiO_2; кроме того, обработка пудры парафином также уменьшает на ее поверхности количество активных центров, способных адсорбционно удерживать пластификатор. Важным является сохранение высоких первоначальных физико-механических свойств этих Пк в процессе атмосферного старения (рис. 2, *б*, кр. *2*). Феноло-алкидные пленки с ПАК-4 весьма устойчивы к процессу меления: после 300 ч старения в камере солнечной радиации меления не наблюдается.

Определение антикоррозионных свойств Пк проводилось в следующих агрессивных средах: 0,3; 2; 3%-ных водных растворах молочной кислоты при 20, 40 и 70 °С, в молоке с кислотностью 18 °Т, простокваше с кислотностью 110 °Т и ацидофилине с кислотностью 130 °Т при 20 и 25 °С. Оказалось, что во всех средах после 30 сут испытания Пк остались без изменения, коррозии металла под пленками не обнаружено. Отмечено лишь незначительное пожелтение пленок с алюминиевой пудрой. Эти данные говорят о том, что Пк разработанной эмалью по физико-механическим и защитным свойствам не уступают Пк эмалью ФА-737 (см. работу [8]).

Описанной выше эмали была присвоена марка ФА-792 (ВТУ 42-5—73). Опытные партии эмали ФА-792 белого и серебристого цветов были изготовлены на опытных установках ГИПИ ЛКП и успешно испытаны на Очаковском молочном комбинате, Московском рыбкомбинате и Бийском заводе «Молмашстрой» при окраске различного продовольственного оборудования.

Предполагается выпуск опытно-промышленной партии эмали на опытном заводе ГИПИ ЛКП в 1975 г. НИИ им. Эрисмана разрешил использовать эмаль ФА-792 для окраски внутренней поверхности опытно-промышленной партии молочных фляг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карякина М. И. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 3, с. 35—37.
2. Карякина М. И., Космачевский Б. П., Майорова Н. В. В кн.: Тезисы Всесоюзной научно-технической конференции «Композиционные материалы и их применение». Гомель, ВСНТО, Институт механики механополимерных систем АН БССР и др., 1972, с. 110.
3. Карякина М. И. и др. Высокомол. соед., 1967, т. 9Б, № 5, с. 346.
4. Космачевский Б. П. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 4, с. 31—33.
5. Карякина М. И., Викторова М. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 4, с. 63—64.
6. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, «Наукова думка», 1967. 194 с.
7. Регель В. Р., Лексовский А. М. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 12, с. 3270.
8. Карякина М. И. и др. Высокомол. соед., 1968, т. 10А, № 12, с. 2768.

УДК 667.637.27+667.622.115.1

Методы получения и свойства некоторых антикоррозионных пигментов

И. В. РИСКИН, Т. В. КАЛИНСКАЯ, Л. Д. ГОРОХОВА
(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

В качестве антикоррозионных пигментов наряду с наиболее распространенным свинцовым суриком применяют ряд других соединений свинца, к которым относятся плюмбаты щелочноземельных металлов и силикаты свинца. Результаты испытаний этих пигментов [1] показали, что они в ряде случаев не уступают по антикоррозионным свойствам свинцовому сурику, а в некоторых отношениях превосходят его [2]. Плюмбат кальция в последнее время находит широкое применение за рубежом [3, с. 804; 4—8]. Известны также плюмбаты бария и стронция [6; 7, с. 501—504; 8], силикаты свинца [9]. Однако методы получения и свойства плюмбатов и силикатов свинца изучены недостаточно.

Использование упомянутых пигментов взамен свинцового сурика позволит в определенных случаях улучшить антикоррозионные свойства покрытий и одновременно обеспечит экономию свинца (при замене сурика плюмбатом кальция экономия свинца составит 317 кг свинца на 1 т пигмента).

Ниже приводятся результаты работ по синтезу и изучению свойств плюмбатов кальция и бария и силикатов свинца.

Плюмбаты кальция и бария. Плюмбаты кальция и бария получали прокаливанием смеси окислов или карбонатов кальция (600—800 °С) и бария (800—1000 °С) с глетом. Глубина реакции характеризовалась содержанием в продукте PbO_2 и непрореагировавших окислов (PbO, CaO, BaO).

Результаты опытов по получению плюмбатов кальция показали (рис. 1), что при одной и той же температуре (700 °С) и молярном соотношении CaO : PbO = 2 : 1 скорость реакции в случае использования окиси кальция больше, чем карбоната кальция. Однако, как показали ранее проведенные работы [10], при увеличении температуры до 800 °С глубина прохождения реакции уменьшается для окиси кальция и, наоборот, достигает максимума (65%) для карбоната кальция. Полученный продукт по составу во всех случаях отвечает орто-плюмбату кальция Ca_2PbO_4 и представляет собой мягкий однородный порошок бежевого или песочного цвета (табл. 1).

Плюмбат бария образуется в более жестких условиях, причем обычно получается мета-форма, т. е. $BaO \cdot PbO_2$. При эквимолекулярном соотношении реагентов $BaCO_3$ и PbO реакция протекает медленно; так, при 800 °С необходимо длительное прокаливание — 18 ч. С увеличением количества $BaCO_3$ в смеси скорость реакции повышается: при соотношении $BaCO_3$: PbO = 2 : 1 и 800 °С реакция заканчивается через 8 ч (см. табл. 1), продукт содержит, наряду с мета-плюмбатом, 1 моль непрореагировавшего карбоната бария. При повышении температуры до 1000 °С образуется соединение примерного состава $1{,}5\ BaO \cdot PbO_2$, что, по-видимому, можно рассматривать как смесь орто- и мета-плюмбата бария; при этом в продукте реакции содержится значительное количество свободной окиси бария, образовавшейся при разложении непрореагировавшего $BaCO_3$.

Таким образом, оптимальными условиями получения орто-плюмбата кальция является прокаливание смеси карбоната кальция с глетом (мол. соотношение = 2 : 1) при 800 °С в течение 3 ч, а чистого мета-плюмбата бария — прокаливание эквимолекулярной смеси карбоната бария с глетом при той же температуре в течение 18 ч.

Для изучения свойств плюмбатов кальция и бария были взяты тонкоразмолотые образцы с минимальным содержанием непрореагировавших примесей (PbO, CaO или BaO), а также образцы, свободные (отмытые) от окиси щелочноземельного металла. Удельная поверхность плюмбатов 0,4—0,5 м²/г; основное количество частиц, определенных микроскопически, имеет размер 1,5 мкм.

Рентгеноструктурный анализ показал, что все испытанные образцы обладают хорошо сформированной кристаллической структурой, соответствующей орто-плюмбату кальция или мета-плюмбату бария.

Большое значение имеет изучение поведения плюмбатов во влажной атмосфере и при гидролизе,

Таблица 1

Номер образца	Исходные соединения Ca или Ba	Молярное соотношение	Условия прокаливания		Содержание, %				Состав пигмента
			Температура, °С	Продолжительность, ч	PbO_2	PbO	Окись Ca(Ba) свободная	Окись Ca(Ba) общая	
1	CaO	2:1	650	3	59,5	6,7	4,9	—	$2CaO \cdot PbO_2$
2	CaO	2:1	700	3	61,5	4,0	3,6	—	$2CaO \cdot PbO_2$
3	CaO	2:1	750	5	63,1	3,1	2,2	—	$2CaO \cdot PbO_2$
4	$CaCO_3$	2:1	750	3	60,2	3,5	4,5	—	$2CaO \cdot PbO_2$
5	$CaCO_3$	2:1	800	3	65,2	0,7	1,3	—	$2CaO \cdot PbO_2$
6	$BaCO_3$	1:1	800	18	55,8	3,2	0,5	38,0	$BaO \cdot PbO_2$
7	$BaCO_3$	2:1	800	9	37,8	1,3	0,1	47,3	$BaO \cdot PbO_2$
8	$BaCO_3$	2:1	1000	8	38,2	—	21,0	—	$1{,}5BaO \cdot PbO_2$
9	Плюмбат кальция* английской фирмы	—	—	—	61,7	3,9	2,3	32,2	$2CaO \cdot PbO_2$
10	Плюмбат кальция* французской фирмы	—	—	—	61,8	1,3	1,8	32,2	$2CaO \cdot PbO_2$

* По цвету близки к синтезированным образцам.

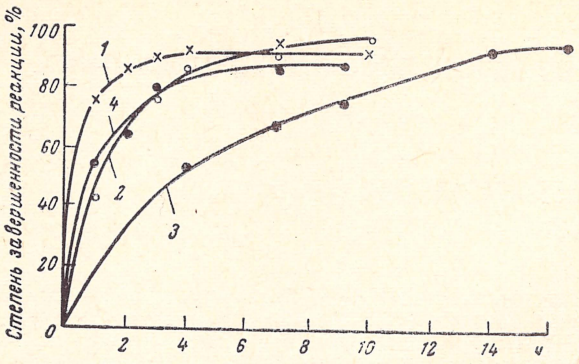


Рис. 1. Зависимость выхода PbO_2 от времени при образовании плюмбата кальция при 700 °С из CaO (*1*) и $CaCO_3$ (*2*) и плюмбата бария при 800 °С и соотношении $BaCO_3 : PbO = 1 : 1$ (*3*) и 2 : 1 (*4*).

поскольку именно гидролиз приводит к образованию защитного катодного слоя. Полученные в результате проведенной работы данные частично изложены ранее [10].

Результаты опытов (рис. 2) показали, что плюмбаты кальция поглощают значительное количество влаги без изменения кристаллической структуры и соотношения CaO : PbO в продукте. Эта вода прочно связана с плюмбатом и удаляется полностью лишь при высокой температуре 600—800 °С. Плюмбаты бария поглощают влагу менее интенсивно.

При гидролизе плюмбата кальция в суспензии с Т : Ж = 1 : 20 в течение 20 ч при 50 и 100 °С наблюдались большие изменения, связанные с разложением плюмбатов и выделением части CaO (0,3—0,8 моля) в свободном состоянии, а также с присоединением значительного количества прочно связанной воды (от 1,5 до 3 молей). Были проведены опыты с извлечением свободной гидроокиси кальция (обработкой 24%-ным раствором сахарозы), после чего определяли потери при прокаливании. Значительное количество высокотемпературных потерь (9—11%) подтвердило наличие воды, химически связанной с плюмбатом. Можно предположить, что способность плюмбата кальция связывать воду оказывает определенное влияние на защитные свойства пленки, особенно в условиях повышенной влажности.

Плюмбаты бария обнаруживают бóльшую устойчивость к гидролизу, чем плюмбаты кальция. Так, при гидролизе мета-плюмбата бария при 100 °С количество поглощенной воды не превышает 0,6 моля,

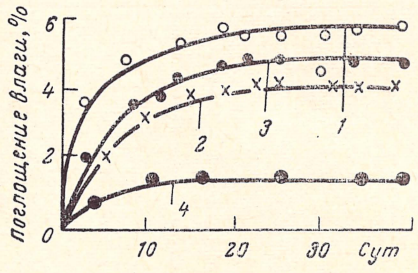


Рис. 2. Поглощение влаги образцами плюмбата кальция (*1*—*3*) и бария (*4*) при относительной влажности 98%:
1 — обр. 3; *2* — обр. 5; *3* — обр. 10; *4* — обр. 6 по табл. 1.

а количество образовавшейся гидроокиси бария — 0,1 моля в наиболее гидратированных образцах; некоторые образцы совсем не подвергались гидролизу. С этим связана, вероятно, более низкая устойчивость красок на плюмбате бария в пресной воде [1].

Изучалось поведение образцов плюмбата кальция при хранении в открытых емкостях. Следует отметить, что в этом случае наблюдалось заметное потемнение поверхностного слоя пигмента. Анализ образца после 5 мес хранения в открытой банке показал, что продукт отвечает составу $0{,}8(2CaO \cdot PbO_2) + 0{,}2PbO_2 + 0{,}4CaCO_3$, т. е. за истекший период 0,2 моля плюмбата прореагировало с влагой и CO_2 воздуха с образованием $CaCO_3$ и освобождением PbO_2, которая, по-видимому, и придает более темный оттенок продукту. Устойчивость плюмбатов при хранении, очевидно, будет увеличиваться с уменьшением примеси свободной окиси щелочноземельного металла и понижением способности к влагопоглощению. Последнее, как было показано [10], можно достичь гидрофобизацией поверхности.

Наблюдение за хранением красочных систем на основе плюмбатов кальция и бария с масляным связующим показало, что они отличаются устойчивостью по сравнению с системами на свинцовом сурике.

Силикаты свинца. Силикаты свинца получали прокаливанием смеси глета и диатомита (содержание SiO_2 — 85,6%) с молярным соотношением $PbO : Si_2O = 1 : 1$; 1,5 : 1; 2 : 1; 1 : 4; 1 : 8 при 600, 750 и 900 °С. В прокаленных продуктах определяли содержание свободной окиси свинца, а также их устойчивость по отношению к 25%-ному раствору уксусной кислоты.

Таблица 2

Номер образца	Молярное соотношение PbO и SiO_2	Условия прокаливания: Температура, °С	Условия прокаливания: Продолжительность, ч	Содержание в продукте, % PbO: уксуснорастворимой	Содержание в продукте, % PbO: свободной	Внешний вид продукта
1	2:1	600	2	87,7	22,5	Мягкий порошок светло-желтого цвета
2	1,5:1	600	2	83,0	3,4	
3	1:4	600	2	16,8	Нет	Мягкий порошок желтовато-белого цвета
4	1:4	600	4	22,2	Нет	
5	1:4	600	8	10,9	Нет	
6	1:4	750	2	1,7	—	Спекшийся продукт желтого цвета
7	1:4	750	2	1,3	—	Желтовато-белый немного спекшийся порошок

Результаты опытов (табл. 2) показали, что при прокаливании смеси при 600 °С (2 ч) лишь при соотношении $PbO : SiO_2 = 1{,}5 : 1$ образуется продукт с небольшим содержанием свободной окиси свинца; он полностью разлагается уксусной кислотой, а его рентгенограмма соответствует литературным данным для силиката свинца $1{,}5PbO \cdot SiO_2$. При увеличении количества SiO_2 в смеси (1 : 1; 1 : 4; 1 : 8) возрастала устойчивость силикатов к уксусной кислоте. То же наблюдалось для смеси 1 : 4 при увеличении длительности и температуры прокаливания, однако при 900 °С масса сплавлялась в твердый стеклообразный продукт. Из этой серии образцов, полученных при 600 °С, лишь образец с соотношением 1 : 1 имел рентгенограмму, соответствующую силикату $PbO \cdot SiO_2$; остальные образцы с бóльшим количеством SiO_2 были полностью аморфны (обнаружена лишь одна линия дву-

окиси кремния). Очевидно, избыток SiO_2 в этих образцах не дал возможности выявить структуру силиката свинца, которая, исходя из данных по устойчивости в уксусной кислоте, может отличаться от структуры силикатов $PbO \cdot SiO_2$ и $1{,}5PbO \cdot SiO_2$.

В связи с тем, что наибольшей антикоррозионной устойчивостью обладал силикат состава $1{,}5PbO_2 \cdot SiO_2$ (1), полностью разлагающийся уксусной кислотой, можно предположить, что устойчивость силикатов свинца играет отрицательную роль в антикоррозионных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич Е. С. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 3, с. 22—24.
2. Peintures, Pigments, Vernis, 1964, v. 40, № 5, p. 301—305.
3. Ullmans Encyklopadie der technishen chemie. Bd. 13. München — Berlin, 1962, S. 823.
4. Meyer G. Deutsche Farben-Z., 1962, Bd. 16, № 8, p. 347—350.
5. Paint Technol., 1961, № 3, p. 13—14, 39—40.
6. Read P. J. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1958, v. 41, № 5, p. 352—362.
7. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. М.—Л., Госхимиздат, 1960, 756 с.
8. Пат. США 2406307, 1946.
9. L'Industria della vernice, 1967, v. 21, № 1, p. 13—16.
10. Рискин И. В., Калинская Т. В., Горохова Л. Д. ЖПХ, 1970, т. 43, № 9, с. 1941—1948.

УДК (047):678.764.43:678.072

Термореактивные акриловые полимеры

(Обзор литературы)

Э. Л. ГЕРШАНОВА, В. П. ПИМЕНОВА, М. Ф. СОРОКИН
(МХТИ им. Д. И. Менделеева)

В настоящее время акриловые полимеры занимают одно из ведущих мест среди других полимеризационных пленкообразователей. Начиная с 1964 года, автомобильная промышленность США практически полностью перешла на применение акриловых смол. Интенсивные разработки в этой области ведутся также в Японии, ФРГ и других странах [1, с. 5, 190]. Во Франции, например, запланировано увеличить выпуск акриловых смол в 1975 году до 45,5 млн. кг по сравнению с 31 млн. кг в 1970 году [2].

Перспективно применение термореактивных акриловых полимеров, так как введение различных функциональных групп в состав полимеров путем сополимеризации соответствующих мономеров дает возможность не только получать покрытия (Пк) сетчатой структуры, но и изменять их механические свойства и адгезию, а также коррозионную и биологическую стойкость. Пожалуй именно в широких возможностях варьирования свойств путем соответствующего подбора мономеров, отвердителей и катализаторов отверждения и заключается основное преимущество и причина успешного развития термореактивных акриловых полимеров. Можно отметить и их более конкретные достоинства. По сравнению с эпоксидными смолами они имеют более высокую атмосферостойкость, цветостойкость и, кроме того, растворяются в неполярных растворителях [3, 4]; меламино-алкидные композиции уступают им в щелочестойкости, способности полироваться [5, 6], а также атмосферостойкости. Так, Пк на основе термореактивной акриловой смолы АС-127 сохраняли свои свойства неизменными при эксплуатации в атмосферных условиях в течение 5 лет, в то время как Пк на основе меламино-алкидных смол МЛ-12 и МЛ-1110 в течение 3 лет [7]. Оказалось [8], что при условии использования минимального количества отвердителя (изоцианата) более выгодно как с точки зрения экономики, так и некоторых свойств покрытий (химстойкость, цветостойкость) применять термореактивные полиакрилаты с боковыми гидроксильными группами, чем двухкомпонентные полиуретаны, в которых одним из компонентов является полиэфир. Результаты тщательного экспериментального сопоставления некоторых термореактивных акриловых систем с алкидно-аминными, эпоксиаминными, полиуретановыми и ненасыщенными полиэфирными, в основном с точки зрения их применения для химически стойких Пк, приведены в работе [9].

Рассмотрим некоторые вопросы, связанные с синтезом, свойствами и применением термореактивных акриловых полимеров с различными функциональными группами.

По характеру боковых функциональных групп, входящих в состав полимерных молекул, термореактивные полиакрилаты можно подразделить на полимеры с карбоксильными, гидроксильными, амидными, глицидиловыми и аллильными группами.

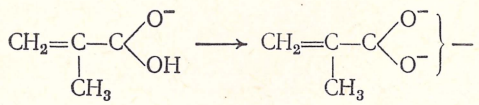
Карбоксилсодержащие полимеры получают введением с состав полимера 3—25% одно- или двухосновных ненасыщенных кислот или их ангидридов. Чаще всего используют акриловую и метакриловую кислоты [10—17], малеиновую кислоту и ее ангидрид [13, 18, 19]; рекомендуются также итаконовая [10, 17, 20], фумаровая [21, 22], цитраконовая [21], фенилакриловая [22] кислоты. В качестве сомономеров применяют различные акриловые и виниловые мономеры.

В работе [23] исследовалась возможность получения сополимеров на основе метилметакрилата с β-нитроакриловой, α-циан-β-фенилакриловой, β-фенилакриловой, β-фурилакриловой и α,β-дибром-β-формилакриловой кислотами. Оказалось, что ме-

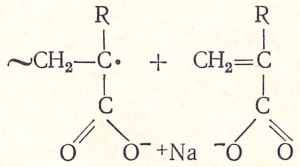
тилметакрилат не сополимеризуется только с β-фурилакриловой кислотой.

Помимо этого обычного пути синтеза карбоксилсодержащие сополимеры можно получать [24] гидролизом продукта сополимеризации сложных эфиров акриловой кислоты со сложным кремнийорганическим эфиром акриловой кислоты (например, метилметакрилата с триметилсилилметакрилатом). Состав сополимеров на основе акриловой и метакриловой кислот определяется не только природой сомономеров, но также сильно зависит от условий сополимеризации, в частности от температуры и растворителя [25—27]. Те же закономерности были отмечены и для сополимеров других α, β-ненасыщенных карбоновых кислот [28].

Аномальным является поведение метакриловой и акриловой кислот при сополимеризации в воде. Увеличение pH среды от 2,5 до 7 приводит к снижению реакционной способности кислот: образовавшийся анион вследствие симметричной структуры обладает меньшей реакционной способностью [29]:



Дальнейшее увеличение pH среды до 11—12 вызывает возрастание скорости полимеризации и мол. весов сополимеров акриловой и метакриловой кислот [30, 31]. Предполагают, что это происходит в результате увеличения локальной концентрации ионов Na^+ вблизи ионизированных растущих радикалов. Электростатическое отталкивание между мономерными анионами и одноименно заряженными радикалами уменьшается, и вероятность продолжения цепи возрастает:



где R—CH_3; H.

Чаще всего для отверждения карбоксилсодержащих сополимеров применяют различные эпоксидные смолы [32—34], причем сополимер и сшивающий агент, как правило, берут в эквивалентных соотношениях [34]. Для взаимодействия карбоксильных и эпоксидных групп необходима выдержка композиции на подложке при 150 °C в течение примерно 0,5 ч в присутствии катализатора основного характера [35, с. 223], например: триэтилендиамина [33], N,N-диметилбензиламина [34], триэтаноламина [18, 36] и др. Следует отметить, что применение триэтилендиамина (бициклического третичного амина) дает возможность получать пленку, теряющую липкость на воздухе в течение 30 мин, причем эта пленка не изменяется после пребывания в течение 7 сут при 25 °C в воде и 10%-ной NaOH, отличается хорошей атмосферостойкостью [33].

Карбоксилсодержащие сополимеры переходят в трехмерное состояние при взаимодействии с бутоксилированными меламино- и мочевино-формальдегидными смолами [22, 37], с акриловыми полимерами, содержащими боковые эпоксидные группы [13], при реакции с гликолями, диизоцианатами, солями многовалентных металлов [1].

Покрытия на основе термореактивных акриловых сополимеров с карбоксильными группами в боковой цепи, отвержденные эпоксидными смолами, обладают отличной адгезией, твердостью, эластичностью, стойкостью к истиранию и растворителям [15], а также к старению и воздействию ультрафиолетового света [38], но невысокой щелочестойкостью из-за наличия сложноэфирной связи [39]. Они находят применение в качестве Пк для различных приборов.

Композиции карбоксилсодержащих сополимеров с меламино- и мочевино-формальдегидными смолами используют для окраски стиральных машин, рефрижераторов [22]; Пк устойчивы к износу, абразивам, жирам, парам, мылам, моющим средствам и другим химикатам. Самоотверждающийся лак, выпускаемый в ФРГ под маркой Lustrol 16-202, на основе сополимера, содержащего звенья акриловой кислоты и другие функциональные группы, применяется как основа для автомобильных эмалей [40].

Термореактивные полиакрилаты с гидроксильными группами в боковой цепи распространены не так широко, как полиакрилаты с боковыми карбоксильными группами, что объясняется дефицитом функциональных мономеров. Тем не менее, благодаря возможности получения на их основе ценных лакокрасочных материалов, они приобретают все возрастающее значение. Гидроксилсодержащие акриловые сополимеры применяют для окраски легковых автомобилей [41, 42], алюминированных автомобильных фар, литографированной консервной тары, швейных машин, холодильников и других бытовых приборов [41].

Эти полимеры получают двумя способами: 1) сополимеризацией смеси мономеров, один из которых содержит гидроксильную группу (оксиалкилакрилаты или оксиметакрилаты, частично этерифицированные винильные, аллильные, изопропенильные и т. п. полиолы) [43—48]; 2) при помощи полимераналогичных превращений сополимеров, содержащих глицидиловые или карбоксильные группы в боковой цепи. Карбоксилсодержащие полимеры переводят в гидроксилсодержащие путем взаимодействия с моноглицидиловыми эфирами. Реакцию проводят в присутствии катализаторов алкиламинов [49].

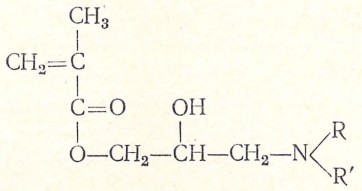
Гидроксилсодержащие полимеры, применяемые в качестве лакокрасочных материалов, могут быть получены также сополимеризацией в органических растворителях смеси виниловых и акриловых мономеров, α,β-ненасыщенной моно- или дикарбоновой кислоты, глицидилового эфира ненасыщенной монокарбоновой кислоты (например, стирол, бутилметакрилат, метакриловая кислота, глицидилметакрилат). Одновременно с сополимеризацией, по-видимому, происходит взаимодействие карбоксильных групп метакриловой кислоты с глицидиловыми группами глицидилметакрилата, приводящее к образованию гидроксильных групп в сополимере. Полученный полимер [50] имеет гидроксильное число 0,7—3%, при отверждении полиизоцианатом образует блестящие, твердые, эластичные, химически стойкие и светостойкие Пк.

Акриловые сополимеры, содержащие гидроксильные группы, могут отверждаться феноло-, мочевино-

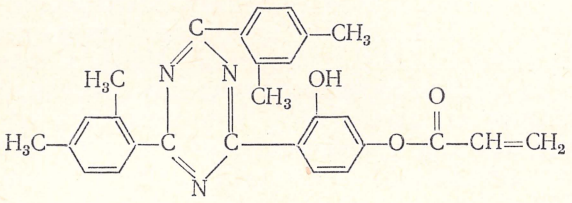
или меламино-формальдегидными смолами [44, 46, 49, 51], ди- или полиэпоксидами [50, 52, 53], двухосновными кислотами или их ангидридами [45].

Ценным качеством гидроксилсодержащих полимеров является возможность получения на их основе Пк холодной сушки при отверждении полиизоцианатами [54, 55].

При применении гидроксилсодержащих мономеров следующего строения получают сополимеры,



[56]



[57]

обладающие повышенной стойкостью к воздействию ультрафиолетового излучения.

В ГИПИ ЛКП разработан ряд лаков и эмалей различного назначения на основе сополимеров с боковыми гидроксильными группами. В частности, эмали ПЭ-127М, покрытия на основе которых отличаются высокой атмосферостойкостью и влагостойкостью, могут успешно применяться для окраски изделий, эксплуатируемых в условиях тропического климата, обеспечивая на длительное время сохранность защитных и декоративных свойств. Эти материалы соответствуют лучшим зарубежным образцам аналогичного типа [41].

Термореактивные акриловые полимеры с амидными группами в боковой цепи. Для синтеза этого типа сополимеров чаще всего применяют акриламид, метакриламид [58—61], реже диамиды малеиновой, итаконовой и фумаровой кислот [58, 62—64]. Как правило, полученные сополимеры подвергают метилолированию путем обработки раствором формальдегида или параформа в бутаноле или других спиртах (изобутаноле, например) в присутствии кислых или основных катализаторов — малеинового ангидрида, серной кислоты, триэтиламина, триэтаноламина и др. [59, 65—67]; спирт при этом является этерифицирующим агентом метилольных групп [61]. Алкилирование и этерификацию акриламида проводят до, после или во время сополимеризации [68].

Метилольные группы можно также ввести в сополимер непосредственно сополимеризацией метилолакриламида [69, 70], этилолметакриламида [71], метилолметакриламида [72] с различными акриловыми и виниловыми мономерами.

В качестве отвердителей акриламидных смол можно использовать феноло-, мочевино- и меламино-формальдегидные смолы [58, 73]. Для большей полноты отверждения и улучшения свойств Пк, например атмосферостойкости, предложено вводить в композицию в каталитических количества органическую или неорганическую кислоты [74]. Полимеры этого типа можно также отверждать эпоксидными смолами [60, 75], карбоксил- и гидроксилсодержащими сополимерами [76], алкидными смолами [1]. Температура отверждения Пк ≈ 150 °С.

Применение в качестве отвердителей диизоцианатов [77] или продуктов реакции диизоцианатов со спиртами, содержащих NCO-группы, дает возможность снизить температуру отверждения и даже отверждать сополимеры на воздухе при 20 °С.

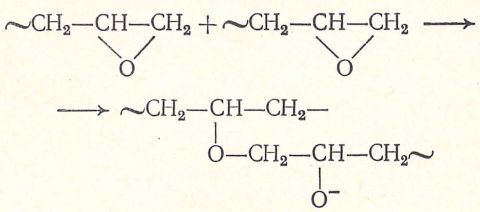
Сополимеры N,N-диметилакриламида с акриламидом, акриловой кислотой и этилакрилатом перевели в неплавкое и нерастворимое состояние путем добавления $(NH_2)_2\ S_2O_8$ или $K_2S_2O_8$ и нагрева при 70 °С [78].

Покрытия на основе акриламидных сополимеров отличаются хорошей адгезией, высокой прочностью, влаго-, масло- и термостойкостью, стойкостью к действию моющих средств, растворителей, а также к свету и атмосферным воздействиям [51, 76]. На основе акриламидного сополимера и полиамидной смолы была получена покрывная композиция, которую наносили на необезжиренную поверхность алюминия или стали [79].

В Советском Союзе разработан ряд термореактивных сополимеров, содержащих реакционноспособные метилоламидные группы [41, 67], предназначенных для получения лаков и эмалей различного назначения.

Термореактивные акриловые полимеры с боковыми глицидиловыми группами получают сополимеризацией ненасыщенных эфиров глицидола типа: глицидилметакрилата [3, 80—86], глицилакрилата [80, 87, 88], аллилглицидилового эфира [86, 89—92], глицидил-*n*-винилбензоата [93], метилглицидилитаконата, винилглицидилсульфона [94, 95] и других [96] с различными акриловыми и виниловыми мономерами.

Характерной особенностью сополимеров, содержащих глицидиловые группы, является их способность самоотверждаться [97]:



Однако чаще всего отверждение эпоксидсодержащих сополимеров проводят при помощи ди- или полифункциональных соединений, которые применяют для сшивания обычных эпоксидных смол, както: амины [98—100, 90, 101, 102], дикарбоновые кислоты и их ангидриды [3, 99, 102, 103], полиамиды [3, 99], мочевино- и меламино-формальдегидные смолы [88]. Для отверждения можно также применять акриловые сополимеры с боковыми карбоксильными группами [104, 105], для ускорения отверждения используют катализаторы — третичные амины или четвертичные аммонийные основания [105]. Сшивающим агентом служит также фосфорная кислота [3, 92]. Покрывная композиция на

основе сополимера аллилглицидилового эфира, винилиденхлорида и винилхлорида, отвержденная ортофосфорной кислотой при 150 °С в течение 30 мин, показала высокую коррозионную стойкость: пленку, прорезанную до металла, испытывали на воздействие солевого тумана до распространения коррозии на 6,3 мм в обе стороны от надреза. Покрытие выдерживало 1000 ч таких испытаний [92]. Акриловые сополимеры с боковыми эпоксидными группами превосходят дифеновые эпоксидные смолы по стойкости к воздействию ультрафиолетового излучения и, кроме того, растворяются в неполярных растворителях [3].

Пленка на основе сополимера глицидилметакрилата с *трет*-бутил- и *трет*-амилакрилатом, содержащего в исходной смеси 10 мол.% глицидилметакрилата и 10 мол.% *трет*-бутилакрилата, сохранила хорошие физические и химические свойства после термической обработки при 200 °С в течение 30 мин [106].

Растворимость сополимеров в глицидилметакрилате, фенил- и аллилглицидиловом эфирах позволяет использовать их в лаковых композициях и пропиточных растворах с этими активными растворителями. Последние при отверждении химически связываются с полимерами [107].

Применение глицидилакриловых сополимеров в композициях с другими смолами может расширить возможные области их использования. Так, покрывная композиция на основе сополимера, содержащего глицидилметакрилат или глицидилакрилат, эпоксидной смолы и алкоксиметилированного аминопласта, может наноситься не только на металл, но и на бумагу, ткани, дерево, пластмассы. Полученные Пк обладают хорошей адгезией и эластичностью, улучшенной стойкостью к растворителям и загрязнениям [88].

Однако глицидилсодержащие сополимеры до сих пор не нашли промышленного применения из-за высокой стоимости, токсичности, трудоемкости синтеза ненасыщенных глицидиловых эфиров [1, 35, 97, 109, 110]. Поэтому представляет интерес новый метод синтеза [109—111] этих сополимеров, исключающий стадию получения и выделения ненасыщенных эфиров глицидола, который, вероятно, сможет способствовать внедрению этих ценных лакокрасочных материалов в промышленность. Принцип метода заключается в следующем: путем радикальной сополимеризации акриловых и (или) виниловых мономеров, одним из которых является ненасыщенная карбоновая кислота (акриловая, метакриловая, кротоновая), получают сополимер с боковыми карбоксильными группами. Последующая обработка сополимера эпихлоргидрином в присутствии катализатора (третичный амин или четвертичная аммонийная соль) приводит к образованию хлоргидринового эфира полимера. После дегидрохлорирования щелочью в боковой цепи сополимера возникают глицидиловые группы. Были получены [110, 111] сополимеры с боковыми глицидиловыми группами на основе бутилметакрилата и метакриловой кислоты. Оказалось, что они образуют Пк с хорошими физико-механическими свойствами и химической стойкостью. Кроме того, применение нового метода синтеза дало возможность увеличить стабильность глицидилсодержащих сополимеров и значительно уменьшить их стоимость. Так, стоимость 1 кг сополимера на основе бутилметакрилата и метакриловой кислоты с глицидным числом 6,5—7,5% в 4 раза меньше (в расчете на сырье) аналогичного сополимера, полученного сополимеризацией глицидилметакрилата и бутилметакрилата.

Особую группу термореактивных акриловых полимеров представляют полимеры, содержащие в боковой цепи непредельную связь. Получить такие полимеры можно двумя способами:

— во-первых, радикальной или анионной сополимеризацией аллилметакрилатов и аллилакрилатов с виниловыми и акриловыми мономерами. Радикальную сополимеризацию проводят при 60—80 °С, когда аллильные группы остаются практически незатронутыми [112];

— во-вторых, этерификацией сополимеров с боковыми эпоксидными группами ненасыщенными ангидридами [113] и кислотами [114], а также этерификацией карбоксилсодержащих сополимеров аллиловым спиртом [115] или простыми эфирами глицидола с β, γ-ненасыщенными алкильными группами (например, аллиловым эфиром глицидола) [116].

Эти полимеры переходят в неплавкое и нерастворимое состояние при нагревании до 120 °С [117], под действием перекисных инициаторов, нафтената кобальта [116], анионных и катионных катализаторов, ультрафиолетового света и ионизирующей радиации [113].

Следует отметить, что кроме перечисленных групп термореактивных полиакрилатов, в самостоятельную группу, по-видимому, можно выделить так называемые самосшивающиеся полимеры, содержащие в боковой цепи более одного типа функциональных групп. Такие полимеры могут образовывать Пк сетчатой структуры без добавки отвердителей [117—121].

Чаще других в литературе упоминаются лакокрасочные материалы на основе полимеров, содержащих одновременно карбоксильные и гидроксильные группы [118, 121, 122], карбоксильные и глицидиловые [85, 120], карбоксильные и замещенные метилоламидные группы, а также только метилоламидные группы, которые при нагревании в присутствии кислотных катализаторов отщепляются, и полимер «сшивается» с образованием нерастворимого продукта [119]. Путем самоотверждения может происходить образование Пк применяемой в промышленности термореактивной акриловой эмалью АК-171 на основе сополимера, содержащего N-метилольные, N-бутоксиметилольные и карбоксильные группы [123, с. 275].

Наиболее широко по-прежнему применяются лаковые растворы полимеров, что объясняется простотой их получения без таких добавок, как эмульгаторы, стабилизаторы, загустители и т. п., ухудшающих антикоррозионные и диэлектрические свойства Пк. Однако в последние годы развитие лакокрасочной промышленности многих стран, с учетом современной тенденции ограничения использования растворителей в красках, идет по пути увеличения производства и потребления трех видов красок: порошкообразных, водных и не содержащих раствори-

телей. Производство порошкообразных акриловых композиций началось в 1968 году, по прогнозам спрос на такие материалы увеличится к 1976 году в США в 5 раз, в Европе в 7 раз по сравнению с 1971 годом. Они применяются для окраски бытовых электроприборов и металлоизделий [124, 125], а также для окраски алюминиевых ламп [126, 127]. Пк на их основе атмосферостойки и при эксплуатации не теряют блеска, однако по механическим свойствам эти Пк несколько уступают эпоксидным.

Исследования, предпринятые фирмой Nippon Oils Fats [108], показали, что хорошими свойствами обладают Пк на основе порошкообразных олигомеров, для синтеза которых использовали глицидилметакрилат, метилметакрилат, бутилакрилат, стирол. В качестве отвердителя был предложен акриловый олигомер, содержащий карбоксильные группы.

Акриловый полимер Jonas ECP-88 [128] для приготовления порошков, наносимых электростатическим напылением и в псевдоожиженном слое, выпускает фирма Jonac Chemical. Пк обладают хорошим розливом при горячей сушке и отличной атмосферостойкостью.

Одной из первых использовала акриловые порошковые материалы для окраски автомобилей фирма General Motors (США). На заводе фирмы эксплуатируется опытная установка, на которой в производственных условиях на кузова (в электрическом поле) наносятся акрилатные Пк [129]. После 1975 года отделку кузовов акриловыми порошковыми материалами на этом предприятии будут производить в широких масштабах.

Как известно, водорастворимость акриловых пленкообразователей достигается введением в состав сополимера акриловой или метакриловой кислоты. Кроме того, в состав смеси входят мономеры, содержащие полярные и реакционноспособные группы, например оксиэтилметакрилат, глицидилметакрилат, акриламид и др. Фактически эти пленкообразователи могут быть отнесены к группе самоотверждающихся. Получены водорастворимые сополимеры на основе метакриламида, метилолизированного формальдегидом, бутилакрилата и метакриловой кислоты [130], а также на основе глицидилметакрилата, акриловой кислоты и эфиров акриловой и метакриловой кислот, которые могут быть нанесены способом электроосаждения [131—133]. Пигментированное Пк на основе последнего сополимера имело хорошие физико-механические и химические свойства [133].

Большое внимание уделяется воднодисперсионным, водоэмульсионным [1, 10, 134], а также дисперсионным (неводным) [135—137] композициям на основе термореактивных акриловых полимеров. Воднодисперсионные и водоэмульсионные материалы применяются в строительстве, а дисперсионные (неводные) предложено [136] использовать в покрытиях для автомобилей.

Внимание исследователей привлекают новые и особенно интересные способы получения акриловых Пк под действием электронного облучения, УФ лучей и в тлеющем разряде. Этим методам посвящено большое количество работ, касающихся исследования химических процессов, протекающих при формировании Пк, и аппаратурного оформления. Приведем некоторые из них.

Электронное отверждение является самым быстрым методом отверждения [138], позволяющим получать Пк толщиной до 150—170 мкм (за 1 с) практически на любой подложке (древесина, металл, пластмасса, бумага, текстиль и другие материалы) [139].

Исследованы химические процессы, имеющие место в мономерных и полимерных компонентах Пк под влиянием радиации потоком электронов с высокой энергией [139]. Обсужден механизм реакционного отверждения и дана характеристика полученного Пк [140]. Показано, что для удовлетворительного отверждения Пк этим методом с образованием пленки без отлипа наряду с выбором исходных материалов [141] большое значение имеет соотношение полимера и активного мономера [142]. Слишком большое количество реактивного мономера, используемого для получения требуемой рабочей вязкости, приводит к неудовлетворительному отверждению. Поэтому одним из требований к полимерам, отверждаемым под действием пучка электронов, является относительно низкая вязкость при наличии максимального количества двойных связей.

Метод отверждения акриловых покрытий УФ облучением получил такое же широкое признание, как и метод электронного облучения, хотя уступает ему в скорости процесса [143, 144]. Полимерные материалы, не содержащие растворителей, наносятся на поверхность изделий любым методом и подвергаются действию УФ лучей в течение 3 мин. Скорость производственных линий отверждения акриловых материалов достигает 30,5 м/мин [144]. Покрытия, отверждаемые под действием УФ излучения, составляют в настоящее время только 1% от общего объема промышленных Пк, но метод будет развиваться не только из-за скорости и эффективности отверждения, но и из-за отсутствия загрязненности окружающей среды [144]. Применение его ограничено отверждением бесцветных и прозрачных Пк.

Нанесение покрытий в поле тлеющего разряда позволяет формировать Пк непосредственно из мономерных акрилатов [143, 145, 146]. Полимерные пленки, полученные этим методом, обладают хорошими диэлектрическими свойствами, прекрасной адгезией к поверхности, высокой атмосферостойкостью и отсутствием пор [145]. Исследование реакций, происходящих в разрядной системе при образовании полимерных покрытий из парообразных мономеров, а также структуры полимеров показало, что они представляют собой почти новый класс материалов, отличающихся стехиометрией от полимеров, синтезированных обычными химическими методами [143].

Структура и свойства полученных полимеров зависят от подбора соответствующих мономеров, их давления и времени действия разряда.

Метод нанесения покрытий на металлы и неметаллические подложки широко рекламируется за рубежом (особенно в Англии и США, где имеются промышленные установки), однако широкое его использование ограничивается необходимостью создания глубокого вакуума в камере [146].

ЛИТЕРАТУРА

1. Елисеева В. И. Полимеризационные пленкообразователи. М., «Химия», 1971. 214 с.
2. Brushwell W. Peintures, pigments, vernis, 1972, v. 48, № 9, p. 465.
3. Simms J. A. J. Appl. Polym. Sci., 1961, v. 5, № 13, p. 58—63.
4. Hirota Kunomi, Orawa Hiroshi, Kobayashi Nobuki. Polymer Applicttion, 1972, v. 21, № 12, p. 783—788.
5. Walter B. Maas. Metal Finishing, 1970, v. 68, № 8, p. 38—39.
6. Peintures, pigments, vernis, 1968, v. 44, № 10, p. 593—601.
7. Шилов В. Ф., Чупеев М. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 6, с. 2—4.
8. Graham North A. J. Paint Technol., 1971, v. 43, № 557, p. 44—50.
9. Wampner H. L. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1969, v. 52, № 4, p. 1309.
10. Warson H. Paint Manunf., 1972, v. 42, № 5, p. 24—29.
11. Пат. США 3467730, 1969.
12. Market Gerhard, Pennewiss Horst. Angew. Makromol. Chem., 1970, Bd. 11, S. 53—62.
13. Пат. США 3472914, 1969.
14. Simionescu C., Asandei N., Liga A. Die makromol. Chem., 1967, Bd. 110, № 11, S. 278—290.
15. Пат. США 3305601, 1961.
16. Кронман А. Г. и др. Высокомол. соед., 1967, т. А9, № 11, с. 2509—2609.
17. Пат. США 3326838, 1967.
18. Пат. США 3215756, 1965.
19. Пат. США 3646044, 1972.
20. Пат. США 3183282, 1965.
21. Ulbricht I., Herma H. Faserforschung u. Textiltechnik, 1965, Bd. 16, № 7, S. 331—339.
22. Пат. США 3154598, 1964.
23. Барабанов В. П., Центовский В. М. Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология, 1969, т. 12, № 3, с. 326—328.
24. Андреев Д. Н. и др. Авт. свид. 309017, 1971. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1971, № 22, с. 92.
25. Дринберг А. Я., Фундынер Б. М., Волынская Е. А. ЖПХ, 1959, т. 32, № 9, с. 2075—2080.
26. Kerber R., Hartwig G. Die makromol. Chem, 1967, Bd. 100, № 1, S. 290—294.
27. Гальперин В. М. Диссертация. ЛТИ им. Ленсовета, 1969.
28. Herma H., Ulbright I. Faserforschung u. Textiltechnik, 1965, Bd. 16, № 8, S. 387.
29. Климова О. М., Рочинская Е. К., Липатова В. А. ЖПХ, 1971, т. 44, № 7, с. 1669—1670.
30. Kabanov V. A., Topchiev D. A., Karaputadze T. M. Preprints International Symposium Macromolecul. Helsinki, 1972, v. 2, sec. I, p. 509—515.
31. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Высокомол. соед., 1971, т. А13, № 5, с. 1324—1347.
32. Brendley W. H., Jenkins R. F. Pigment Resin Technol., 1972, v. I, № 3, p. 33—36.
33. Пат. США 3539660, 1970.
34. Fellers J., Golovey A. J. Appl. Polym. Sci., 1971, v. 15, № 3, p. 731—758.
35. Соломон Д. Г. Химия синтетических пленкообразователей. Пер. с англ. М., «Химия», 1971, 319 с.
36. Пат. США 3108226, 1963.
37. Пат. США 3657384, 1972.
38. Пат. США 3070504, 1962.
39. Saison J. Peintures, pigments, vtrnis, 1968, v. 44, № 10, p. 593—602.
40. Johannes G. Beckacite—Nachz, 1966, Bd. 25, №1, S. 6—15.
41. Раскин Я. Л. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 5, с. 25—27.
42. Radoliffe J. Q. Pint y acabados, 1971, v. 13, № 61, p. 80—82.
43. Pheineck A. E., Nielsen P. L., Khoe T. H. Farbe+Lack, 1970, Bd. 76, № 3, S. 227—236.
44. Пат. США 3198850, 1965.
45. Пат. США 3247145, 1966.
46. Пат. США 3235622, 1966.
47. Пат. США 3370050, 1968.
48. Пат. США 3159610, 1964.
49. Пат. ЧССР 131614, 1969.
50. Швейц. пат. 525255, 1972.
51. Пат. США 3438800, 1969.
52. Англ. пат. 1011162, 1965.
53. Швейц. пат. 413379, 1966.
54. Пат. США 3028367, 1962.
55. Пат. США 3242123, 1966.
56. Пат. США 3440232, 1969.
57. Швейц. пат. 481954, 1970.
58. Япон. пат. 17152, 1966; РЖХим, 1968, 6С688.
59. Япон. пат. 10830, 1966; РЖХим, 1968, 7С685.
60. Paint Technol., 1968, v. 32, № 5, p. 23.
61. Пат. США 3366605, 1969.
62. Пат. США 3368999, 1968.
63. Пат. США 3163623, 1964.
64. Англ. пат. 998188, 1965.
65. Пат. США 3133892, 1964.
66. Пат. ФРГ 1191925, 1967.
67. Шварева Г. Н. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 2, с. 24—26.
68. Англ. пат. 1142302, 1969.
69. Австр. пат. 251083, 1963.
70. Мацуока Кимиаки, Такэмото Киити, Имото Манору. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Section, 1966, v. 69, № 1, p. 142—145.
71. Кулагина Т. Г., Савранская С. Д., Аскаров М. А. Узб. хим. ж., 1966, № 2, с. 35—39.
72. Ниязова Ж. М., Кулагина Т. Г., Аскаров М. А. Узб. хим. ж., 1970, № 3, с. 66.
73. Япон. пат. 3102, 1969; РЖХим, 1970, 5С1352.
74. Англ. пат. 944241, 1963.
75. Porowska E., Taniewski M. Polimery tworzywawielkoczaczkowe, 1968, v. 13, № 10, p. 459—462.
76. Пат. США 3249564, 1966.
77. Пат. США 3178394, 1965.
78. Needles H. L., Whitfield R. E. J. Polym. Sci., 1965, v. A3, № 10, p. 3543—3548.
79. Пат. США 3240734, 1966.
80. Ravve A., Khamis J. Addition and Condensation Polymer Processes. Wachington, 1969, p. 64—74.
81. Кочнов И. М., Сорокин М. Ф. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963, вып. 42, с. 97—109.
82. Ivakura Jochio e. a. Die makromol. Chem., 1966, Bd. 97, № 8, S. 128—138.
83. Япон. пат. 25858, 1971; РЖХим, 1972, 6С351.
84. Кочнов И. М., Сорокин М. Ф. Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 11, с. 1916—1922.
85. Сорокин М. Ф., Бабкина М. М. Высокомол. соед., 1967, т. А9, № 4, с. 904—909.
86. Такэтото Киити, Когё дзайрю. Engineering Materials, 1966, v. 14, № 2, p. 93—97 РЖХим 1967, 5С183
87. Япон. пат. 20493, 1971; РЖХим, 1972, 6С1035.
88. Япон. пат. 11622, 1970; РЖХим, 1972, 6С1089.
89. Ибрагимов Ф. и др. Высокомол. соед. Краткие сообщения, 1967, т. Б9, № 5, с. 401—403.
90. Сорокин М. Ф., Хинчина Э. Л. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 5, с. 10—15.
91. Сорокин М. Ф. и др. Пласт. массы, 1963, № 5, с. 11—14.
92. Пат. США 3291781, 1966.
93. Гладких А. Ф., Иванов Н. Н., Штрайхман Г. А. Авт. свид. 182331, 1966. «Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1966, № 11, с. 73.
94. Imoto Minoru, Kobunshi Kako. Resin Finishing a. Applications, 1971, v. 20, № 4, p. 179—192; РЖХим, 1972, 7С260.
95. Ariga N. e. a. Die makromol. Chem., 1966, v. 99, p. 126—132.
96. Усманов Г. И., Ибрагимов Ф. И., Гафуров Т. Г. Высокомол. соед., 1971, т. Б13, № 4, с. 266—270.
97. Plesske K. Kunststoffe, 1969, Bd. 59, № 4, S. 247—251.
98. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Дудакова Р. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 1, с. 12—16.
99. Сорокин М. Ф., Кочнов И. М. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 4, с. 10—15.
100. Сорокин М. Ф., Хинчина Э. Л. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 1, с. 10—15.

101. Япон. пат. 21342, 1965; РЖХим, 1967, 19С541.
102. Англ. пат. 995726, 1965.
103. Пат. США 3058947, 1962.
104. Пат. ГДР 34217, 1964.
105. Англ. пат. 1114257, 1968.
106. Нома Кайси и др. J. Japan Soc. Colour Materials, 1965, v. 38, № 1, p. 10—14.
107. Кочнов И. М. Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964.
108. Paint Manuf., 1972, v. 42, № 6, p. 40—41.
109. Hicks D. D. in Epoxy Resins Washington, 1970, p. 16—28.
110. Гершанова Э. Л. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 4, с. 14—17.
111. Гершанова Э. Л., Сорокин М. Ф., Пименова В. П. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, с. 94—96.
112. Parker F. E., Pirre T. L. Mod. Plastics, 1961, v. 38, № 10, p. 133.
113. Пат. США 3557063, 1971.
114. Nordstrom T. D., Hinsch I. E. Am. Chem. Soc., Polymer, Preprints, 1969, v. 10, № 1, p. 473—477.
115. Fontan I., Carcia Bordas I. A. Revista de plasticos modernos, 1969, v. 20, № 161, p. 867—880.
116. Пат. ФРГ 1154943, 1964.
117. Пат. США 3474078, 1969.
118. Пат. ФРГ 1234897, 1969.
119. Пат. ФРГ 1212729, 1970.
120. Англ. пат. 1156012, 1969.
121. Пат. ФРГ 1241020, 1969.
122. Пат. США 3455509, 1969.
123. Гольдберг М. М. Материалы для лакокрасочных покрытий. М., «Химия», 1972. 330 с.
124. Takahashi Masao, Kobunshi Kako. Polymer Application, 1972, v. 21, № 11, p. 720—724; РЖХим, 1973, 10С989.
125. Hedman Sven, Nurbo Roland, ASEA tidn., 1973, v. 65, № 1, p. 17—19; РЖХим, 1974, 2С821.
126. Wallman W. A. Canad. Paint Finishing, 1971, v. 45, № 2, p. 53.
127. Kut S. Europlast Mon., 1972, v. 45, № 7, p. 60.
128. Ind. Finishing, 1972, v. 48, № 1, p. 74.
129. Industrie—Lackier—Betrieb, 1972, Bd. 40, № 11, S. 438.
130. Филиппычев Г. Ф., Квасников Ю. П. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 5, с. 1—3.
131. Япон. пат. 18484, 1971; РЖХим, 1972, 4С311П.
132. Westrenen W. S., Nieuwenhuis. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1971, v. 54, № 8, p. 747—762.
133. Квасников Ю. П., Романов А. И., Филиппычев Г. Ф. XXII научная конференция Ярославского технологического института, 1971, с. 200.
134. Пат. США 3679564, 1972.
135. Takahashi Masao, Kobunshi Kako. Polymer Application, 1973, v. 22, № 1, p. 51—56.
136. Wiesman D. H., Senior G. A., Hagan I. W. SAE J., 1968, v. 76, № 10, p. 69—71
137. Кудрявцев Б. Б. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 2, с. 3—8.
138. Levinson B. J. Paint Technol., 1972, v. 44, № 571, p. 27.
139. Morganstern K. H. Iidustrie—Lackier—Betrieb, 1968, v. 36, № 9, p. 376—384.
140. Takahashi Masao, Kobunshi Kako. Polymer Application, 1973, v. 22, № 3, p. 163—168; РЖХим, 1973, 19С832.
141. Joung S., Tayior S., Butcher K. W., Prod. Finishing, 1970, v. 23, № 6, p. 36.
142. Hinrichs H., Wasem K. Industrie—Lackier—Betrieb, 1970, v. 38, № 2, p. 66.
143. Скурская Т. Ю., Кантерова Т. И., Тихонова Г. С. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 4, с. 87—92.
144. Скурская Т. Ю., Тихонова Г. С. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1973, № 6, с. 80—85.
145. Колотыркин В. М., Гильман А. Б., Цапук А. К. Успехи химии, 1967, т. 36, вып. 8, с. 1380.
146. Козмина Л. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 2, с. 90—92.

УДК 667.6:678.674

Антикоррозионная грунтовка ГФ-0119

(Краткое сообщение)

Ф. И. РУБИНШТЕЙН, С. А. ЗОЛОТОВА, Г. В. БОГДАНОВА, Л. М. МАМОНТОВА, Н. А. МОРОЗОВА

(ГИПИ ЛКП)

В настоящее время при окраске металлических поверхностей широко применяется алкидная грунтовка ГФ-020, которая имеет ряд существенных недостатков: невысокую коррозионную стойкость пленок, низкую степень перетира пигментов (45 ед. по «клину»), обусловливающую шероховатость поверхностного слоя, что вызывает необходимость трудоемкой шлифовки; при хранении этого материала образуются трудно размешиваемые осадки, оседающие в таре и на дне ванн, что приводит к значительным потерям у потребителя. Так, по данным НИИТМ (г. Ростов-на-Дону), потери грунтовки ГФ-020 при нанесении ее методом окунания составляют 20—25%.

В ГИПИ ЛКП разработана новая антикоррозионная грунтовка ГФ-0119 (ТУ 6-10-1399—73) на лаке ГФ-01.

Степень перетира грунта ГФ-0119 составляет 25—30 ед. по «клину», что позволяет исключать стадию шлифования загрунтованной поверхности при окраске тонкодисперсными эмалями. Благодаря тонкой дисперсности грунтовка обладает высокой седиментационной устойчивостью: в течение всего срока хранения не образуется трудно размешиваемого осадка, что исключает потери у потребителя.

Вследствие применения в рецептуре грунтовки хроматных пигментов (тетраоксихромата цинка, хромата кальция) и фосфата хрома резко повысились защитные свойства покрытия.

ГФ-0119 рекомендуется как в качестве грунтовки под различные эмали, так и в виде самостоятельного покрытия для защиты крупногабаритных металлоконструкций на период монтажа. Ввиду высоких антикоррозионных свойств этого материала однослойное покрытие обеспечивает временную защиту на период 6 мес (в таких случаях обычно применяют двухслойное покрытие грунтовкой ГФ-020).

Грунтовка ГФ-0119 разводится сольвентом, ксилолом или смесью одного из них с уайт-спиритом и наносится большинством современных способов —

окунанием, струйным обливом, безводушным, пневматическим и электростатическим распылением. Оптимальная рабочая вязкость при нанесении пневмораспылением 18—20 с, безвоздушным распылением 20—45 с, струйным обливом 15—17 с, окунанием 20—25 с по ВЗ-4, электростатическим распылением 18—22 с (в последнем случае ее рекомендуется разбавлять растворителем РЭ-4В).

Серийное производство грунтовки ГФ-0119 освоено на Одесском лакокрасочном заводе; цена 1 т 600 руб.

Экономический эффект от внедрения этой грунтовки взамен ГФ-020 колеблется от 40 до 500 руб./т, в зависимости от отрасли промышленности.

Упаковка, транспортировка и хранение грунтовки ГФ-0119 аналогичны ГФ-020.

Заседание «Совета директоров» В/О «Союзкраска»

11 июля 1974 года в Москве состоялось очередное заседание «Совета директоров» Всесоюзного Государственного хозрасчетного Объединения промышленности лаков и красок «Союзкраска».

На заседании были рассмотрены итоги работы и выполнение социалистических обязательств за первое полугодие 1974 года (докладчик В. И. Карманский), а также подведены итоги соцсоревнования предприятий Объединения за II квартал 1974 года (докладчик В. Ф. Шилов) и утверждены условия соревнования родственных цехов (докладчик Ю. С. Острогина).

Кроме того, были заслушаны и обсуждены доклады:

— о состоянии техники безопасности на предприятиях в I полугодии 1974 года и о ходе подготовки внедрения саратовского метода безаварийной работы (докладчик В. И. Карманский);

— о ходе выполнения мероприятий по охране природы (докладчик Б. Б. Кудрявцев);

— о состоянии финансово-правовой службы на предприятиях Объединения (докладчик А. И. Сафронов).

Н. Г. Есина (П/О «Лакокраска») сделала сообщение о подготовительной работе к переходу предприятия на новые тарифные условия, В. М. Типикин (Челябинский ЛКЗ) — о работе предприятия по новым тарифным условиям, Ю. С. Острогина — о выполнении двусторонних договоров.

ВЫПОЛНЕНИЕ ВАЖНЕЙШИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ ОБЯЗАТЕЛЬСТВ В/О «СОЮЗКРАСКА» ЗА I ПОЛУГОДИЕ 1974 ГОДА

	Принято в годовых обязательствах	Достигнуто за I полугодие
Выполнить годовой план по объему реализуемой продукции	**29 декабря**	**29 июня**
Дать сверх плана продукции на сумму, млн. руб.	10,0	9,2
Получить сверхплановой прибыли, млн. руб.	1,5	2,0
Перевыполнить утвержденное задание по росту производительности труда, %	0,4	1,5
Освоить новых видов продукции	28	20
в том числе товаров народного потребления	4	2
Представить на присвоение Знака качества по государственной аттестации видов продукции	16	4
Ввести на I месяц раньше установленного срока производственные мощности:		
— на Челябинском ЛКЗ производство милори		**Выполнено**
— на Черновицком химическом заводе производство вспомогательных материалов		**Выполнено**

УДК 66.063.62(667.633.263.3+667.622)

Краски «Колер» — новый вид продукции

(Краткое сообщение)

Л. Ф. КОРСУНСКИЙ, Э. Н. ШКОЛЬНИКОВА, М. С. СПИВАК, Г. И. СМИРНОВА
(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Выпускаемые предприятиями различных ведомств масляные краски и алкидные эмали (густотертые и готовые к употреблению) имеют ограниченную цветовую гамму и не всегда соответствуют современным эстетическим нормам. К тому же трудно и экономически неэффективно осуществлять изготовление в промышленных масштабах огромного ассортимента красок, отличающихся цветовым оттенком. Более целесообразно организовать производство таких красочных материалов, которые давали бы возможность получать при добавлении их к краскам белого цвета различные оттенки, колера, удовлетворяющие всевозможные требования и вкусы потребителей.

Вышеуказанный материал разработан Ленфилиалом ГИПИ ЛКП по заданию В/О «Союзкраска» и получил название: краски «Колер». Новый вид продукции предназначен для придания того или иного цвета и оттенка (подцветки) масляным краскам и алкидным эмалям белого цвета.

Оттеночные краски «Колер» представляют собой пастообразные суспензии неорганических или органических пигментов в пленкообразующем насыщенных лимонно-желтого, желтого, оранжевого, красного, красно-коричневого, зеленого, синего и черного цветов, которые легко смешиваются с масляными красками и алкидными эмалями. Применение красок «Колер» даст возможность потребителям самостоятельно получать желаемый практически любой цветовой тон с необходимой насыщенностью в зависимости от количества добавляемой краски. Введение ~1% в масляные белила цинковые и ~3—4% в белые алкидные эмали титановые (от массы краски) обеспечивает приятный оттенок пастельного характера. При этом срок высыхания смеси не отличается от исходной белой краски или эмали. Возможно также использование для подцветки белых масляных красок и алкидных эмалей красок «Колер» двух и более цветов.

Для лучшего смешения следует часть белой краски тщательно перемешивать в отдельной емкости с краской «Колер», добавляя постепенно остаток белой краски при постоянном перемешивании до получения желаемого оттенка.

Таким образом, оттеночные краски «Колер» исключают необходимость приобретения и хранения потребителем большого ассортимента масляных красок и алкидных эмалей различных цветов: достаточно иметь лишь белую краску или эмаль (густотертую или готовую к употреблению) и набор красок «Колер» различных цветов — это позволит в кратчайший срок получить краску или эмаль любого оттенка. Изготовители красок при этом получат возможность лучше использовать оборудование, выпуская в основном масляные или алкидные белила.

Цветные краски «Колер» могут также применяться как окрасочный материал самостоятельно, без белил. В этом случае (при необходимости) их можно разбавлять аналогично масляным краскам или алкидным эмалям.

Технические показатели красок, предусмотренные требованиями и нормами проектируемых ТУ, следующие:

Цвет	Соответствие типовому образцу
Консистенция (радиус растекания), мм	В пределах 18—23
Степень перетира по методу «клина»	Не более 50
Время полного высыхания, сут	Не более 3
Красящая способность . .	Не менее типового образца

Для упаковки красок «Колер» применяют алюминиевые тубы, внутри покрытые лаком, и стеклянные или металлические (из белой жести) банки емкостью до 0,5 л. Для упаковки красок промышленного применения предполагается использовать бидоны и бочки.

Производство нового вида продукции — красок «Колер» будет освоенно на Ростовском химическом заводе имени Октябрьской революции в 1974 году и позволит значительно полнее удовлетворить возросшие требования потребителей.

УДК 678.026.37:666.291.3

Пигментирование водоразбавляемых эмалей для электроосаждения

(Краткое сообщение)

Н. Д. КОГАН, Д. Л. АБРАМСОН, М. М. РЕКУНОВА, Г. А. ЛАЗАРЕВА, Н. А. УЛОВКОВА
(ГИПИ ЛКП)

В последние два года разработаны и внедряются в промышленность новые отечественные эмали, наносимые электроосаждением: белая эмаль МЛ-28 (ВТУ НЧ-7-2—71), цветные эмали ЭП-2100 одиннадцати расцветок (ВТУ НЧ-7-12—72) и белая эмаль В-АС-1162 (с высокой белизной и улучшенными по сравнению с МЛ-28 защитно-декоративными свойствами).

Применяемые для электроосаждения пленкообразующие имеют невысокую пигментоемкость: они могут быть пигментированы максимально в соотношении 0,75 вес. ч. пигмента к 1 вес. ч. смолы. Такое соотношение является минимально допустимым для получения однослойных белых или светлых покрытий (Пк) с достаточной степенью укрывистости, так как толщина пленки, полученной электроосаждением, обычно не превышает 30 мкм. К тому же электроосаждение сопровождается растворением металла подложки с образованием желтых окислов железа, влияющих на цвет Пк.

Особенностью электроосаждаемых эмалей является предпочтительное осаждение пигмента*, в связи с чем содержание его в пленке по отношению к связующему на 30—60% больше, чем в рабочем растворе. Следовательно, ванна в процессе работы обедняется пигментом, а это должно привести к снижению его содержания в пленке.

На рис. 1 на примере алкидно-меламиновой эмали МЛ-28 показано, что при всех коэффициентах наполнения в ванне Пк получается обогащенным пигментом по сравнению с ванной. Зависимость (рис. 1) описывается уравнением прямой $Y=KX$, где $K>1$. Видно, что с увеличением вязкости рабочего раствора электрофоретическая подвижность пигмента уменьшается.

Таким образом, увеличивая вязкость рабочего раствора, можно уменьшить обеднение его пигментом. Показано*, что такого изменения можно добиться введением гидрофильных тиксотропирующих глин типа Laponite.

Мы добились такого же эффекта введением водорастворимого неионогенного ПАВ (стеарокса 920) в количестве 10% (от сухого остатка) на стадии разведения эмали водой. Однако эти добавки ухудшают декоративные свойства эмали. Поэтому применение их в требуемых количествах недопустимо, а меньшие количества не изменяют существенно дебаланса по пигменту в процессе электроосаждения.

На рис. 2 показано изменение соотношения пигмент: связующее (п : св) в ванне и в Пк при длительной работе ванны с периодической корректировкой ее по сухому остатку до 10% (эмали МЛ-28 и ЭП-2100 зеленая). Видно, что пары кривых *1,1′* и *2,2′* симбатны, причем наполнение пигментом в Пк всегда выше, чем в ванне. Однако эта величина и в ванне, и в Пк падает в первые 1—2 цикла работы, после чего количество пигмента в ванне и Пк, достигнув определенной величины, не изменяется.

Этот момент автокорректировки наступает потому, что обедненная (к данному моменту) пигментом

* Holzinger F. Deutsche Farben-Z., 1965, Bd. 19, № 9, S. 361; № 10, S. 401.

* Robinson F. D., Tear B. J. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1970, Bd. 53, № 14, S. 265—291.

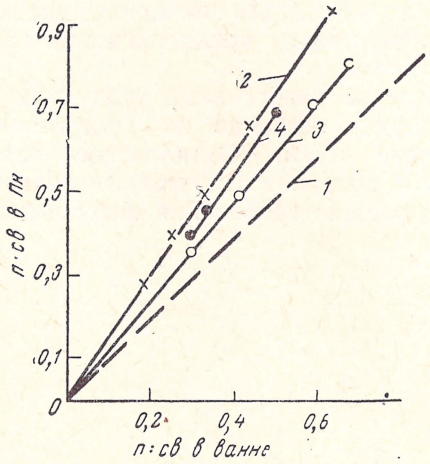


Рис. 1. Соотношение пигмент : связующее (п : св) в рабочем растворе и Пк (в вес. ч):

1 — идеальная зависимость (одинаковое количество пигмента в ванне и Пк); *2, 3* — сухой остаток рабочего раствора 10 и 15%; *4* — сравнительные данные для грунта на резидроле UA-105.

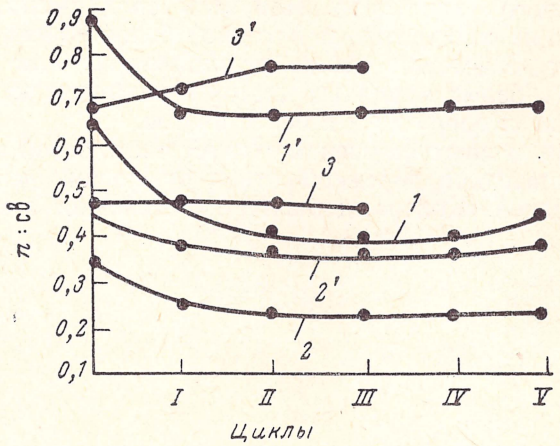


Рис. 2. Изменение соотношения п : св в ванне (*1—3*) и Пк (*1′—3′*) в процессе выработки ванны:

1, 1′ — при одинаковом соотношении п : св (0,65 : 1) в исходной и корректировочной эмалях МЛ-28; *2, 2′* — то же для эмали ЭП-2100 зеленой (п : св = 0,35); *3, 3′* — при соотношении п : св = 0,5 : 1 в исходной эмали и 0,7 : 1 в корректировочной для МЛ-28.

ванна пополняется пастой с более высоким (равным первоначальному) соотношением пигмент : связующее. Таким образом, перекрывается дефицит пигмента в ванне и далее его количество остается неизменным, однако меньшим, чем в начале работы.

Если задаться разными количествами пигмента в первоначальной и корректировочной эмалях в соответствии с горизонтальными участками кривых *1* и *1′*, то дебаланса в процессе длительной работы ванны не наблюдается (кривые *3* и *3′*). Такое положение приводит иногда к необходимости выпуска лакокрасочных материалов для электроосаждения в двух формах — с оптимальным соотношением п : св для начального заполнения ванны и повышенным содержанием пигмента для корректировки по сухому остатку в процессе работы ванны. Это особенно важно для белых эмалей, поэтому эмаль МЛ-28 выпускается в двух видах: МЛ-28-0 — основная и МЛ-28-К — корректировочная.

Для грунтов и цветных эмалей обычно нет необходимости выпуска в двойной форме, так как укрывистость для грунтовок не имеет большого значения и состав пигментов в них подбирается лишь с учетом обеспечения защитных свойств Пк. Для цветных эмалей укрывистость обусловливается не только белыми, но и цветными пигментами и обычно не нарушается при уменьшении степени пигментирования, т. е. цветные пигменты сообщают эмалям некоторый запас укрывистости в процессе электроосаждения. В соответствии с этим, цветные эмали ЭП-2100 имеют единую форму выпуска.

УДК 666.291.3:678.764.43:667.646.22

Новые акриловые эмали АС-1101 и АС-1101 «М» для окраски алюминиевых строительных конструкций

(Краткое сообщение)

Я. Л. РАСКИН, И. Д. КУЛЕШОВА, В. М. СМИРНОВ
(ГИПИ ЛКП)

Как уже отмечалось [1], перспективными лакокрасочными материалами для длительной защиты промышленных изделий (в том числе алюминиевого проката) являются термореактивные акриловые композиции, благодаря исключительной коррозионной стойкости покрытий (Пк) на их основе, высокой износо- и атмосферостойкости, цвето- и светостойкости [2]. Указанные свойства дают возможность применять окрашенные листы для изготовления стеновых и потолочных панелей, а также для облицовки жилых и промышленных зданий [3, 4].

На одном из заводов алюминиевых строительных конструкций предполагается подвергать окраске эмалями свыше 50% всей выпускаемой продукции.

С целью создания отечественных акриловых эмалей для окраски строительных конструкций были исследованы условия пленкообразования различных термореактивных акриловых смол, выпускаемых промышленностью, например сополимеров 5БВ, 5БН, 5БГ, а также специально синтезированных гидроксилсодержащих сополимеров. В результате выбран серийный амидсодержащий акриловый сополимер 5БВ, обеспечивающий высокие прочностные свойства покрытия при заданных режимах сушки (180 °С, 30 мин). В качестве основной модифицирующей добавки вводят эпоксидную смолу Э-20.

Акриловые эмали, глянцевые и матовые, хорошо наносятся методами безвоздушного и электростатического распыления при разбавлении соответствующими растворителями и с помощью добавок, увеличивающих структурную прочность эмалей. Эмалями окрашивают оксидированную алюминиевую поверхность без грунта в 2 слоя, «сырой по сырому», с промежуточной выдержкой 10 мин и окончательной

Показатели	Нормы ВТУ НЧ 2-251—72 на эмаль АС-1101	Эмаль АС-101 «М»	Японская эмаль Аклозе № 6000 CW
Вязкость исходная по ВЗ-4 при 20 °С, с	80—120	120	145
Сухой остаток, %	55—60	57,8	56,2
Укрывистость, г/м², не более	80	70	95
Твердость пленки по маятниковому прибору после сушки, не менее	0,5	0,51	0,52
Прочность пленки при ударе по У-1а, кгс·см			
после сушки	Не менее 40	50	30
после термостарения (100 °С, 120 ч)	Не нормируется	50	30
Прочность пленки при изгибе, мм			
после сушки	Не более 3	3	10
после термостарения (100 °С, 120 ч)	Не нормируется	3	20
Прочность пленки при растяжении на прессе «Э», мм			
после сушки	Не менее 7	7,5	4,8
после термостарения (100 °С, 120 ч)	Не нормируется	6,0	2,5
Адгезия по ГОСТ 15140—69			
после сушки	Не более 1	1	1
через 120 ч	Не нормируется	1	1
Стойкость к 5%-ному раствору соляной кислоты при 18—22 °С в течение 24 ч	Без изменений		
Стойкость к 10%-ному раствору серной кислоты при 18—22 °С в течение 24 ч	»		

ПРОДОЛЖЕНИЕ

Показатели	Нормы ВТУ НЧ 2-251—72 на эмаль АС-1101	Эмаль АС-101 «М»	Японская эмаль Аклозе № 6000 CW
Стойкость к 5%-ному раствору щелочи при 18—22 °С в течение 24 ч	»	»	
Стойкость к минеральному маслу в течение 48 ч	Не нормируется	Без изменений	
Устойчивость к перепаду температур от +60 °С до —40 °С, 15 циклов	То же	»	
Устойчивость к влажному облучению под ПРК-2 (6 ч, 50 °С)	»	Без изменений	Едва заметное пожелтение
Антикоррозионная стойкость покрытий в 3%-ном растворе NaCl через 720 ч	»	Без изменений	
Влагостойкость покрытий через 720 ч	»	»	
Стойкость покрытий в камере солевого тумана через 150 ч	»	»	

сушкой при 180 °С в течение 30 мин. Толщина покрытия не превышает 30—35 мкм.

Таким образом, разработаны акриловые эмали глянцевые и матовые различных цветов (белые, «слоновая кость», голубые, серые, бирюзовые) марок АС-1101 и АС-1101«М» с высокими физико-механическими и защитными свойствами для алюминиевых строительных конструкций, не уступающие аналогичным японским лакокрасочным материалам (см. таблицу). Эмали прошли производственные испытания с положительными результатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раскин Я. Л. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 3, с. 17—18.
2. Aluminium, 1968, № 84, S. 2.
3. Light Metal Age, 1967, v. 25, № 5—6, p. 16.
Nippon Paint, 1971.
4. Проспект японской фирмы Nippon Paint, 1971.

Применение лакокрасочных материалов

УДК 667.637.4:620.193.81

Грибостойкость некоторых лакокрасочных покрытий

Е. С. КУЛИК, Н. Г. МОИСЕЕВА
(ГИПИ ЛКП)

Целью проведенной работы было: 1) выявление способности плесневых грибов разных видов к выделению органических кислот в условиях, близких к создающимся на поверхности покрытия (Пк) при его эксплуатации; 2) определение концентрации и состава этих кислот; 3) изучение их разрушительного действия в найденной концентрации по отношению к лакокрасочным Пк разных систем.

Известно, что органическим кислотам приписывается главная роль при растворении минералов в природе [1—3]. Попадая в условия длительной эксплуатации, Пк или другие материалы становятся таким же субстратом, неизбежно подвергающимся действию метаболитов грибов, развивающихся на их поверхности либо за счет самого материала, либо за счет загрязнений [4—8].

Количественное и качественное определение органических кислот мы производили методом бумажной (восходящей) хроматографии в системе *н*-бутанол : муравьиная кислота : дистиллированная вода = 180 : 20 : 90. Пятна на бумаге обнаруживали с помощью ее опрыскивания бромфеноловой синей или путем выдержки подсушенных хроматограмм в парах иода (в течение 1—2 мин). Количественное определение кислот проводили путем трехкратной экстракции водой зон расположения отдельных кислот на хроматограмме. К экстракту прибавляли 3 капли фенолфталеина и титровали из микробюретки 0,02 н. NaOH до розового окрашивания [9, с. 125].

Культуры грибов выращивали поверхностным способом при 24 °С в течение 10 суток на среде, имитирующей возможный питательный субстрат для грибов в условиях длительной эксплуатации Пк в наземных условиях на открытом воздухе: 200 г почвы заливали 1 л дистиллированной воды и настаивали при комнатной температуре в течение 7—8 сут. Затем к надпочвенной жидкости, отделенной от почвы, добавляли следы органических веществ (сахароза, жир). Простерилизованная среда заражалась спорами исследуемых грибов:

Aspergillus niger, P. chrysogenum, P. nigricans, P. martensii, Fusarium sambucinum, Alternaria tenuis, Trichoderma lignorum. Через 10 сут роста для получения более концентрированного раствора культуральная жидкость пропускалась через ионообменную смолу ДАУЭКС (1×8 или 1×10 меш 100/200), затем элюировалась 6 н. раствором муравьиной кислоты [9]. Концентрат наносили на хроматографическую бумагу параллельно со свидетелем.

Было найдено, что образование основных органических кислот, темп их накопления в среде, а также их состав различны у грибов разных видов. К сильным кислотообразователям можно отнести: A. niger, P. chrysogenum, P. nigricans, P. martensii, Trichoderma lignorum; к слабым — Fusarium sambucinum, Alternaria tenuis.

Установлено, что при медленном росте A. niger на предложенной среде в окружающую среду выделяется преимущественно лимонная и глюконовая кислоты, при росте P. chrysogenum — щавелевая и яблочная кислоты. P. nigricans, P. martensii, Trichoderma lignorum выделяют глюконовую, лимонную, щавелевую кислоты. Более интенсивными кислотообразователями на этих средах оказались P. nigricans и Trichoderma lignorum. В культуральной жидкости Alternaria tenuis и Fusarium sambucinum кислот не обнаружено.

При определении концентрации органических кислот (количественная хроматография) оказалось, что она достигает 0,02—0,03 н. (см. таблицу).

Для исследования были взяты Пк на основе эмалей различной заведомо известной грибостойкости: 1) МЛ-165 по грунтовке АК-070 (сушка при 120 °С 1 ч) относительно грибостойкая; 2) ПФ-223 по грунтовке АК-070 (сушка при 80 °С 3 ч) негрибостойкая; 3) эмаль 19-102-69 — на основе лака КО-947 (сушка холодная) негрибостойкая; 4) ЭП-525 зеленая по грунтовке АК-070 (сушка холодная) грибостойкая; 5) АК-153 (холодная сушка) грибостойкая. Все Пк (кроме АК-153) наносили на стальную подложку, АК-153 — на стеклопластиковую (1 слой грунтовки + 2 слоя эмали). Толщина во всех случаях 50 мкм.

Система покрытия	Продолжительность испытаний, сут.	Кислота, %							Действие капельно-жидкой влаги
		лимонная 0,14	щавелевая 0,09	уксусная 0,12	глюконовая 0,4	пировиноградная 0,18	фумаровая 0,12	винная 0,15	
АК-070, ПФ-223 белая	30	1	1	1	1	1	1	1	Мелкие пузыри
	40	1	1	2	1	3	1	1	
	90	1	1	3	1	5	5	1	
АК-070, МЛ-165 серая	30	1	1	1	1	1	1	1	Небольшое число мелких пузырей
	60	2	2	2	2	1	1	1	
	90	3	4	4	3	2	1	1	
	120	3	5	5	4	2	2	1	
АК-070, ЭП-525 зеленая	30	1	1	1	1	1	1	1	Пузырей нет
	60	1	1	1	1	1	1	1	
	90	1	1	1	1	1	1	1	
	120	1	1	1	1	1	1	1	
19-102-69	30	1	2	2	2	1	1	1	То же
	60	1	3	5	2	2	1	1	
АК-153 белая	30	1	1	1	1	1	1	1	»
	60	1	1	1	1	1	1	1	
	90	1	1	1	1	1	1	1	
	120	1	1	1	1	1	1	1	
Сумма баллов		22	28	33	25	26	22	17	

Примечание. Все системы покрытий состоят из 1 слоя грунта и 2 слоев эмали.

Эмаль 19-102-69 была включена в эксперимент по причине образования на ней специфических характерных для нее жирных наростов при действии продуктов жизнедеятельности грибов.

Промытые, обезжиренные и простерилизованные спиртом пластинки одинакового размера (50×50 мм) с нанесенными на них Пк опрыскивались растворами кислот указанной концентрации и помещались в горизонтальном положении во влажную камеру при 22—24 °С. Через каждые 5 сут пластины обмывались теплой водой, вытирались насухо и процесс опрыскивания производился вновь. Параллельно другие образцы тех же систем опрыскивались стерильной дистиллированной водой, взятой в том же объеме, что и растворы кислот. Полученные результаты приведены в таблице. Оценка степени разрушения дана в баллах: 1 — разрушений нет совсем; 2 — мелкие или крупные единичные пузыри; 3 — пузыри занимают около половины пластины; 4 — пузыри почти на всей пластине, могут быть трещины и отслаивание пленки от подложки; 5 — вся пластина покрыта пузырями, могут быть трещины, коррозия подложки и отслаивание пленки.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что водные растворы органических кислот очень слабой концентрации (0,09—0,4%) могут оказывать разрушительное действие на лакокрасочные Пк, причем одна и та же кислота одинаковой концентрации проявляет различное разрушительное действие на Пк разных систем. Так, на Пк АК-070+ПФ-223 лимонная, щавелевая, глюконовая кислоты не действуют, а по отношению к Пк системы АК-070+ +МЛ-165 эти же кислоты оказывают разрушающее действие. Разные кислоты одной концентрации могут проявлять различное действие на Пк одной и той же системы. Эмаль 19-102-69 разрушается от воздействия щавелевой кислоты и не разрушается от воздействия лимонной. При испытании образцов покрытий всех систем было отмечено более слабое действие лимонной кислоты и более сильное — щавелевой. Степень разрушительного действия различных кислот разной концентрации прямо пропорциональна продолжительности их воздействия на Пк. Скорость разрушения какой-либо определенной системы или систем Пк различна при воздействии на них разных кислот. Так, щавелевая кислота быстрее лимонной разрушает систему АК-070+МЛ-165.

Лимонная кислота может служить источником углерода для развития попавших на поверхность Пк клеток грибов и прорастания спор. Возможно поэтому ее действие быстро нейтрализуется ввиду распада молекулы кислоты при потреблении ее грибами. В природных условиях выделение даже скудно развивающимися грибами лимонной кислоты (и, вероятно, некоторых других кислот) стимулирует вторичный пышный рост мицелия грибов на поверхности Пк, ускоряя таким образом его разрушение и превращение элементов, входящих в его состав. Следовательно, первичное выделение органических кислот грибами, растущими на поверхности Пк, может быть не только прямой, но и косвенной причиной его разрушения от действия метаболитов или мицелия грибов, растущих уже за счет этих кислот.

Параллельные испытания на стойкость к капельно-жидкой влаге тех же систем Пк показали, что действие растворенных в воде кислот и капельно-жидкой влаги различно. Кислоты имеют четко выраженное специфическое действие на лакокрасочное Пк. Действие влаги однообразно (мелкие пузыри), действие кислот различно и характер разрушения, вероятно, определяется как свойствами Пк, так

и кислот. Покрытие системы АК-070+МЛ-165 сильно сморщивается, а системы АК-070+ПФ-223 местами вспучивается или на поверхности Пк наблюдаются крупные вздутия. Щавелевая кислота часто вызывает поматовение покрытия АК-070+ +ПФ-223 или появление жирных наростов, а также коррозию подложки с образованием окислов (эмаль 19-102-69). Эмаль 19-102-69 оказалась вообще устойчивой к действию влаги и неустойчивой к действию кислоты.

Таким образом, нами показана возможность разрушения лакокрасочных Пк при росте грибов на них (или на загрязнениях) в условиях, аналогичных условиям эксплуатации этих покрытий. Причиной этого процесса являются продукты жизнедеятельности плесневых грибов, в частности органические кислоты, водные растворы которых, даже низкой концентрации, могут оказывать разрушающее действие на лакокрасочное Пк. Некоторые кислоты, будучи хорошими источниками углерода, способствуют обильному развитию мицелия грибов, споры которых попали на Пк позднее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аристовская Т. В. Почвоведение, 1956, № 3, с. 48—62.
2. Аристовская Т. В. Микробиология подзолистых почв. М., «Наука», 1965.
3. Weed S. B., Davey C. B., Cook M. G. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1969, v. 33, № 5, p. 702—706.
4. Альбицкая О. Н., Шапошникова Н. А. Микробиология, 1960, т. 29, вып. 5, с. 725—731.
5. Jones T. K. Mater. Protect, 1965, v. 4, № 12, p. 39—43.
6. Hueck-van der Plast E. H. Internat. Biodeteriorat. Bull., 1968, Bd. 4, № 1, S. 11—28.
7. Parbery D. G. Internat. Biodeteriorat. Bull., 1968., Bd. 4, № 2, S. 79—81.
8. Остаплюк А. В. Микробиология и фитопатология, 1970, т. 4, № 2, с. 193—197.
9. Плешков Б. П. Практикум по биохимии растений. М., «Колос», 1968. 160 с.

УДК 667.6:621.794.62

Однокомпонентная фосфатирующая грунтовка ВГ-5

П. И. ВАССЕРМАН, В. В. ЧЕБОТАРЕВСКИЙ, Н. С. ПАПЕРНАЯ

Для защиты изделий от коррозии широко применяются системы лакокрасочных покрытий (Пк), в которых в качестве грунтовочного слоя используются двухкомпонентные и однокомпонентные фосфатирующие грунтовки. Срок годности двухкомпонентных грунтовок ВЛ-02, ВЛ-023 и ВЛ-08 после введения кислотного разбавителя составляет 8 ч, а однокомпонентных грунтовок ВЛ-05 и ВГ-5 — до 6 мес.

Отличительной особенностью грунтовки ВГ-5 является повышенная теплостойкость. Системы Пк с кремнийорганическими эмалями КО-88 и КО-811 по грунтовке ВГ-5 выдерживают более 200 ч циклического нагрева при 225—250 °С (аналогичные Пк с ВЛ-02 и ВЛ-05 разрушаются через 50 ч).

Согласно техническим условиям ТУ ОП-401, однокомпонентная фосфатирующая грунтовка ВГ-5 стабильна в течение 6 мес, но может использоваться и при более длительном сроке хранения (с перепроверкой на соответствие ТУ), так как ее свойства в течение года сохраняются. Для нанесения методом пневматического распыления ее разбавля-

Система покрытия	Металл подложки и подготовка поверхности	Циклический нагрев		Длительность испытаний (мес), при которой покрытие не изменилось	
		Температура, °С	Длительность, при которой покрытие не изменилось, ч	в тропической камере	во влажной камере
ВГ-5+ 2 слоя эмали ВЛ-725	Сталь С-10 одробеструенная	300	200	—	11
	Сталь 1Х18Н9Т протравленная	300	200	—	11
ВГ-5+АК-070+2 слоя ЭП-140 разных цветов	Сталь С-20 кадмированная	200	100	4	—
	Алюминиевый сплав АМГ-6 в состоянии поставки	—	—	—	6
	Титановый сплав ОТ-4 протравленный	200	200	—	6
ВГ-5+ВЛ-725+МЛ-165 разных цветов	Сталь С-20 кадмированная	200	100	—	—
	Сталь 1Х18Н9Т протравленная	—	—	3	—
	Пермалой кадмированный	200	100	—	—
	Алюминиевый сплав Д-16 анодированный	—	—	3	—
	Титановый сплав ОТ-4 протравленный	—	—	3	—
	Латунь пассивированная	—	—	3	—
ВГ-5+ЭП-140 (или МЛ-12)+ +МЛ-165 разных цветов	Пермалой кадмированный	180	100	—	—
ВГ-5+АК-070+ХВ-16 разных цветов	Сталь С-20 кадмированная	90	100	4	4
	Алюминиевый сплав Д-16 анодированный	90	100	—	4
	Алюминиевый сплав АМГ-6 в состоянии поставки	—	—	—	4
ВГ-5+АС-131 черная+АК-113ф	Сталь С-20 кадмированная	—	—	4	—
	Алюминиевый сплав Д-16 анодированный	180	100	—	—

ют до рабочей вязкости 13—15 с по ВЗ-4 небольшим количеством растворителей Р-5, № 648 или Р-6; Пк светло-зеленого цвета, полуматовое, высыхает при 20 °С в течение 30 мин при толщине 8—13 мкм. Твердость по маятниковому прибору М-3 — не менее 0,5, эластичность по шкале ШГ 1—3 мм, прочность при ударе по прибору У-1А 40—50 кгс·см. Такая прочность сохраняется у Пк на низколегированной углеродистой стали в случае нагрева при 300 °С в течение нескольких часов.

Грунтовка ВГ-5 имеет хорошую адгезию к стали разных марок с различной подготовкой поверхности, алюминиевым, железо-никелевым, медным и другим сплавам. Пленка стойка к действию бензина, керосина, минерального и некоторых видов синтетических масел.

Отличительными свойствами грунтовки ВГ-5 являются также лучшие, чем у других фосфатирующих грунтовок, защитные свойства. Так, на образцах из магниевого сплава МА-8 оксидированного и алюминиевого сплава Д-16 плакированного, покрытых грунтовкой ВГ-5, устанавливается или менее отрицательный или более положительный потенциал, чем на тех же образцах с грунтовкой ВЛ-02. После термостарения при 200 °С потенциал этих сплавов, покрытых ВГ-5, облагораживается более интенсивно, чем покрытых ВЛ-02.

Сопротивление (а следовательно, и изолирующее действие) Пк грунтовкой ВГ-5 как исходное, так и после нагрева выше, чем у Пк ВЛ-02 (см. рисунок, *а—в*).

Соответственно электрохимическим свойствам защитное действие грунтовки ВГ-5 выше, чем ВЛ-02, что видно из результатов испытаний Пк в тропической камере. Образцы, покрытые системами «1 слой ВГ-5+2 слоя КО-88» и «1 слой ВГ-5+ +2 слоя ЭП-140», после циклического термостарения при 225—250 °С 1000 ч и последующего пребывания в течение 3 мес в тропической камере остались без изменений. В аналогичных условиях на образцах, защищенных системами Пк, в которых вместо ВГ-5 применялась грунтовка ВЛ-02, появились участки коррозии.

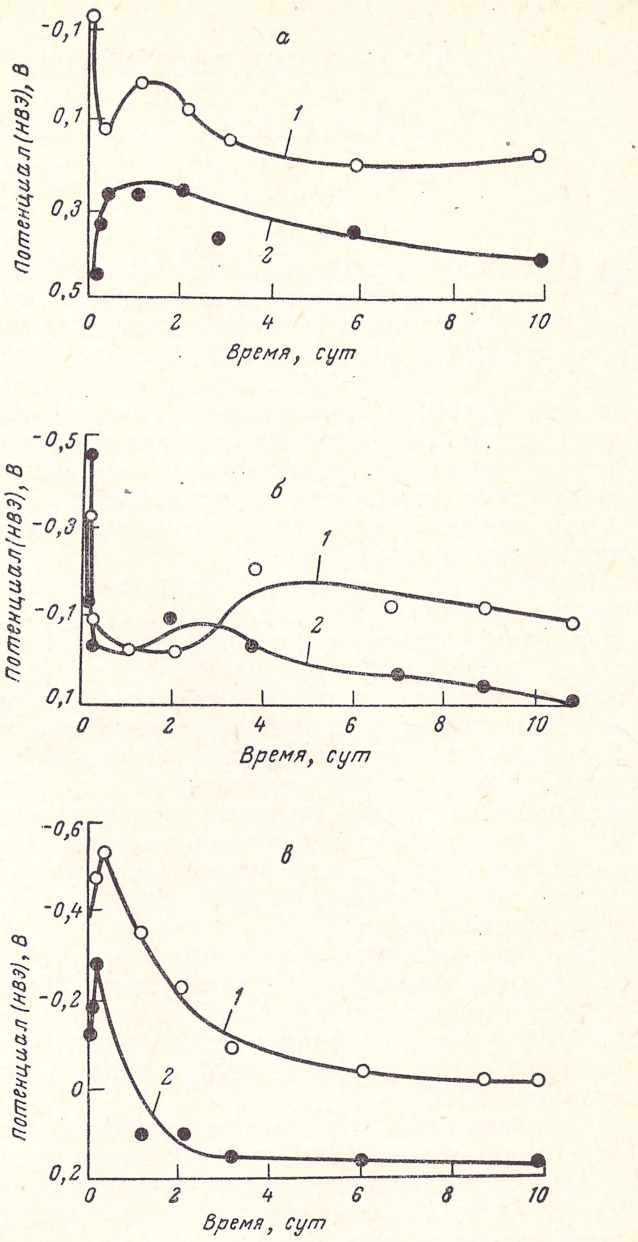
Водонабухаемость за 6 мес Пк с грунтовкой ВГ-5 составляет 11%, а с ВЛ-02 — 22%.

Система «1 слой ВГ-5+1 слой АК-070+2 слоя ХВ-16» защищает сталь С-20 кадмированную от коррозии в 3%-ном растворе NaCl в течение длительного времени (более полугода).

На нержавеющей стали 1Х18Н9Т Пк ВГ-5 и двумя слоями эмали ЭП-140 выдерживает испытание в тропической камере в течение нескольких месяцев, а на таком же Пк с ВЛ-02 появляются пузыри.

Грунтовка ВГ-5 дает хорошие результаты в системах Пк по металлам и сплавам, не имеющим соответствующей защитной пленки — по травленым поверхностям, обработанным металлическим песком, электрокорундом или зачищенным шкуркой, а также по поверхностям с неорганическими пленками (кадмированным, оцинкованным, никелированным, химически оксидированным, анодированным). Защитные свойства таких пленок под грунтовкой ВГ-5 не снижаются.

Результаты испытаний различных систем покрытий с грунтовкой ВГ-5 по разным подложкам приведены в таблице. Они показывают высокие защитные свойства этих систем.



Изменение потенциала стали марки С-3 (*а*), алюминиевого сплава Д-16 (*б*) и химически оксидированного алюминиевого сплава АМ-2-6 (*в*) под покрытиями грунтовками ВЛ-02 (*1*) и ВГ-5 (*2*).

Грунтовка ВГ-5 рекомендуется для защиты деталей приборов из стали, алюминиевых, медных, титановых сплавов и других металлов и сплавов в сочетании с перхлорвиниловыми, меламиноформальдегидными, эпоксидно-полиамидными, глифталевыми, акриловыми и другими эмалями. Для улучшения когезии между ВГ-5 и эпоксидными эмалями рекомендуется в качестве промежуточного слоя применять грунтовку АК-070. Для защиты деталей, работающих при повышенных температурах, применяется ВГ-5 в сочетании с термостойкими эмалями; покрытие имеет кратковременную стойкость к температуре до 300 °С и длительную — к температуре 225—250 °С.

УДК 667.637.232.2

Новые термостойкие покрытия естественной сушки

Л. И. ШАИНА, Л. Г. КОВАЛЕВА, Л. В. МАКАРОВА, Л. Н. ЖИНКИНА
(ГИПИ ЛКП, ГНИИХТЭОС)

В настоящее время в качестве термостойких лакокрасочных материалов широкое применение нашли лаки и эмали на основе кремнийорганических связующих [1, с. 323—352; 2, с. 11—30, 200—222; 3, с. 5—9, 228—328]. Наряду с целым рядом хорошо известных положительных свойств, покрытия (Пк) на основе этих связующих имеют существенные недостатки: недостаточную адгезию к металлическим поверхностям, необходимость применения горячей сушки, размягчение при действии повышенных температур.

В литературе почти неизвестны работы, посвященные получению Пк естественной сушки, выдерживающих длительную эксплуатацию при температурах $\geqslant$300—400 °С. В работе [4, с. 118—129] имеются указания о применении полиорганосилазанов для отверждения кремнийорганических смол. Взаимодействие происходит при комнатной температуре непосредственно в пленке за счет реакции между силазановыми группами полиорганосилазана и гидроксильными группами полисилоксана. В результате образуется полимер с пространственной разветвленной структурой. Такие Пк обладают термоустойчивостью до 300 °С.

В излагаемой работе рассмотрен вопрос об использовании титанфосфорсодержащих и борсодержащих полиорганосилазанов [5] в качестве отвердителей с целью получения термостойких Пк естественной сушки, выдерживающих длительный нагрев при 500 °С.

Предполагалось, что введение титанфосфорсодержащих и борсодержащих полиорганосилазанов, обладающих повышенной термоустойчивостью, позволит получить Пк естественной сушки с минимальными термопотерями.

Объектами исследований служили эмали серого цвета на основе пленкообразующих — лака КО-08 (30%-ный раствор полиметилфенилсилоксана в ксилоле) и лака КО-928 (30%-ный раствор полиметилсилоксана в толуоле). В качестве пигментов были использованы окись цинка и пигмент черный термостойкий № 1063 Дулевского красочного завода, в качестве наполнителя — слюда.

Непосредственно перед употреблением в эмали в качестве отвердителей вводились различные количества следующих соединений в виде 70—80%-ных растворов в толуоле: К-15/10 и К-15/100 (ТУ 02-1-193—71) — полиметилсилазаны, содержащие различные количества титанфосфорорганического соединения; ЛТФ-100К — титанфосфорсодержащий метилфенилсилазан; ЛТФ/В-5 — борсодержащий метилфенилсилазан, МСНВ — борсодержащий метилсилазан.

Полученные эмали с введенными отвердителями наносились методом пневмораспыления на образцы и высушивались при 18—23 °С в течение 5 сут. После этого определялись физико-механические показатели (см. таблицу). О степени отверждения по-

Отвердитель	Количество отвердителя, %*	Прочность при ударе, кгс·см	Прочность при изгибе, мм	Твердость при 20 °С	Твердость при 100 °С	Термостойкость после 500 ч при 500 °С: термопотери, %	Термостойкость после 500 ч при 500 °С: внешний вид Пк
Эмаль на основе лака КО-08							
Без отвердителя	—	50	1	0,52	0,08	24,3	Мелкие пузыри на 20% поверхности, посветление
ЛТФ/100К	20	50	1	0,50	0,18	16,5	Посветление
К-15/10	25	50	3	0,60	0,28	25,2	»
А-15/100	20	50	3	0,57	0,22	22,6	»
МСНВ	20	50	1	0,57	0,36	20,5	»
Эмаль на основе лака КО-928							
Без отвердителя	—	50	1	0,55	0,08	10,0	Мелкие пузыри на 30% поверхности, посветление
ЛТФ/100К	20	5	10	0,38	0,06	8,0	Посветление
К-15/10	25	50	5	0,40	0,25	7,6	»
К-15/100	20	50	3	0,52	0,32	8,0	»
ЛТФ/В-5	20	50	1	0,42	0,08	7,8	»
МСНВ	20	50	3	0,41	0,26	6,0	»

* Количество введенного отвердителя рассчитывали на сухой остаток лака.

лученных Пк судили по твердости, замеренной при 20 и 100 °С (твердость определялась на термостатированном маятниковом приборе М-3). Физико-механические свойства Пк (прочность при ударе и изгибе) проверяли по прибору У-1 и шкале гибкости ШГ. Термостойкость определяли на образцах из нержавеющей стали ВНС-2 и титанового сплава ОТ-4. Покрытие воздушной сушки обеспечивает водостойкость, достаточную для хранения окрашенных изделий под открытым небом в течение нескольких суток.

Окрашенные образцы помещали в термостат при 500 °С и выдерживали в течение 500 ч. Периодически производился осмотр внешнего вида под микроскопом с 56-кратным увеличением и определялась потеря массы (см. таблицу).

В таблице представлены свойства полученных Пк, из которых видно, что Пк на основе обоих лаков без добавок отвердителей сильно размягчаются при 100 °С. Кроме того, они не выдерживают длительного нагрева при 500 °С (наблюдается образование пузырей).

При введении титанфосфорсодержащих полиметилсилазанов К-15/10 и К-15/100 и борсодержащего полиметилсилазана М-10КМ свойства Пк значительно улучшаются: у них сохраняется твердость при 100°С; термопотери через 500 ч испытаний со-

ставляют* 16—25% (эмаль на основе лака КО-08) или 6—8% (эмаль на основе лака КО-928); трещин или каких-либо других изменений в Пк не наблюдается.

Титанфосфорсодержащий полиметилфенилсилазан ЛТФ-100К и борсодержащий полиметилфенилсилазан ЛТФ-В-5 не могут быть использованы в качестве отвердителей для эмалей на основе лака КО-928, так как Пк полностью размягчаются при повышенных температурах.

При определении оптимального количества продуктов К-15/10, К-15/100 и М-10КМ было установлено, что лучшие результаты по твердости и термостойкости получены при введении 20—25%. Необходимо отметить, что недостатком кремнийорганических эмалей с добавками указанных отвердителей является их склонность к гелеобразованию, причем при росте концентрации добавок жизнеспособность эмалей уменьшается. Так, при добавлении 20—30% продукта К-15/100 в эмали на основе лака КО-928 жизнеспособность материала составляет 30—40 мин, а 50% — всего 5—10 жин. Жизнеспособность эмалей на основе лака КО-08 с такой же добавкой равна 1,5—2 ч.

Таким образом, установлено, что борсодержащие и титанфосфорсодержащие полиметилсилазаны (М-10КМ, К-15/10 и К-15/100) могут быть использованы в качестве отвердителей для получения термостойких покрытий естественной сушки. Оптимальные количества этих продуктов при введении в кремнийорганические эмали 20—25%.

Предлагаемыми материалами в настоящее время производится опытно-промышленная окраска.

* Большие термопотери у Пк на основе лака КО-08 можно объяснить тем, что этот лак имеет метильные и фенильные радикалы, в отличие от лака КО-928, содержащего лишь метильные группы [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969. 410 с.
2. Фрейзер Л. Г. Высокотермостойкие полимеры. Пер. с англ. М., «Химия», 1971, 293 с.
3. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями. М., АН СССР, 1962. 326 с.
4. Химия и технология элементоорганических соединений. Труды НИИТЭХИМ, М., 1972. 236 с.
5. Жинкина Л. Н., Полякова Л. Л., Тарасов Е. В. Пласт. массы, 1969, № 4, с. 28—30.

УДК 678.84:667.637.232.2

Улучшение свойств термостойких покрытий из полиорганосилоксановых лаков

Н. С. КОЖЕУРОВА, В. А. МОЛОТОВА, В. В. ЧЕБОТАРЕВСКИЙ, Л. Н. ЖИНКИНА

Лакокрасочные покрытия (Пк) на основе полиорганосилоксанов обладают рядом ценных свойств: высокой термо-, атмосферо- и водостойкостью, устойчивостью к действию низких температур и т. д. Они широко применяются в качестве термостойких покрытий для защиты от коррозии конструкций из стали, алюминия и других металлов. Основным недостатком этих Пк является ограниченная стойкость их к воздействию нефтяных топлив и синтетических масел. Размягчение и даже растворение в указанных средах пленок полиорганосилоксановых лаков и эмалей происходит вследствие того, что горячая сушка Пк при 150—200 °С обеспечивает поликонденсацию полимера лишь по концевым гидроксильным группам и приводит к образованию обратимых структур. Так, ненаполненное Пк, например лаком КО-08, даже после сушки при 200 °С в течение 2 ч растворяется в ароматических углеводородах.

Перевод полимера в нерастворимое состояние может происходить только после получения трехмерной структуры, что может быть достигнуто:

— термообработкой при 300—350 °С;

— модификацией смолами, содержащими реакционноспособные группы, которые могут вступать в химическое взаимодействие с полиорганосилоксанами. В качестве таких модификаторов могут быть использованы, например, силазаны или элементосилазаны*.

Применение первого способа общеизвестно, но практически не всегда приемлемо. Представляло интерес изучить свойства полиорганосилоксанов, модифицированных элементосилазанами. Механизм взаимодействия полиорганосилоксанов с элементосилазанами изучен недостаточно. Однако можно предположить, что гидроксильные группы полиорганосилоксанов вступают в химическое взаимодействие с аминогруппой элементосилазанов, образуя полиэлементоорганосилоксаны. Эта реакция приводит к удалению реакционноспособных ОН-групп и структурированию системы.

Целью излагаемого исследования была модификация существующих или создание новых термостойких Пк, обладающих повышенной бензо- и маслостойкостью по сравнению с применяемыми Пк на основе эмалей КО-822, КО-88 и др.

* Жинкин Л. Н. и др. Авт. свид. 271024. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1970, № 17, с. 79.

Таблица 1

Влияние отвердителей на свойства лаковых покрытий

Отвердитель и его содержание, вес. %		Лак КО-08*			Лак К-55*	
		Бензостойкость (количество двойных движений)	Внешний вид после нагрева		Бензостойкость (количество двойных движений)	Внешний вид после нагрева при 300 °С, 500 ч
			при 300 °С, 500 ч	при 400 °С, 5 ч		
МФСН-В	10	50	Без изменения		150	Без изменения
	15	150	»		200	Отдельные мелкие трещины
	20	200	»		200	»
МФТ	10	70	Растрескивание Пк	Без изменения	140	Растрескивание Пк
	15	150	»	»	200	»
	20	160	Сетка трещин	»	200	Сетка трещин
МСН-7	10	70	Без изменения	Поверхностные трещинки	—	»
	15	200	»	»	—	—
	20	200	Растрескивание Пк	Сетка трещин	—	—
Без отвердителя		18	Без изменения		15	Без изменения

* Сушка Пк при 150 °С 2 ч.

Нами были исследованы добавки полисилазана МСН-7 и элементосилазанов — МФСН-В и МФТ. В качестве связующих были взяты полиметилфенилсилоксановые лаки КО-08 и К-55.

Введение силазанов в лаки и эмали производилось непосредственно перед нанесением. Бензостойкость определялась методом протирания Пк тампоном, смоченным бензином, маслостойкость — погружением окрашенных образцов в масло. Образцы, помещенные в герметические контейнеры с маслом, выдерживались в термостатах с различной температурой. Основные исследования проведены в широко применяющемся в промышленности масле марки 36/1-К, наиболее агрессивном по отношению к Пк. Отмечалось состояние и внешний вид Пк после испытания во времени.

Внутренние напряжения при различных температурах определялись консольным методом*.

В табл. 1 приведены данные изменения внешнего вида лаковых Пк после нагревания и их бензостойкость в зависимости от наличия различных силазанов (отвердителей). Из таблицы видно, что введение исследованных отвердителей повышает бензостойкость пленки, причем с увеличением количества введенного отвердителя бензостойкость возрастает. Однако при этом, как правило, снижается устойчивость к растрескиванию при воздействии высоких температур.

Оптимальные свойства получены при использовании лака КО-08 с добавкой 15—20% отвердителя МФСН-В.

Эти данные согласуются с результатами по измерению внутренних напряжений $\sigma_в$ в лаковых Пк (рис. 1). Максимальный перепад $\sigma_в$ в процессе нагрева и охлаждения имеет Пк, отвержденное полисилазаном МСН-7; оно же наиболее нетермостойко (см. табл. 1). Наименьшие перепады $\sigma_в$ имеет лак КО-08 без отвердителя и с МФСН-В. Процесс перехода в термореактивное состояние у Пк с МФСН-В после нагрева при 200 °С проходит достаточно глубоко. Это подтверждается данными по экстракции пленок толуолом. Аналогичный процесс перехода в нерастворимое состояние лака КО-08 без отвердителя получен лишь после нагрева при 300 °С, причем $\sigma_в$ такого Пк ниже (см. рис. 1), так как оно меньше «зашилось».

Введение отвердителя МФСН-В в термостойкие материалы на основе полиорганосилоксановых связующих придает покрытиям комплекс ценных свойств.

В табл. 2 приводятся в сравнении свойства покрытий эмалями на основе лака КО-08 без отвердителя и с МФСН-В; при добавлении последнего (в количестве 15%, в расчете на сухое содержание смолы в рецептуре) к названиям эмалей прибавляется индекс «К».

Из таблицы видно, что при введении МФСН-В адгезия и ударопрочность Пк не ухудшаются, а бензо- и маслостойкость значительно возрастают.

Покрытия на основе полиметилфенилсилоксановых связующих обладают высокой термопластичностью. Даже после сушки при повышенных температурах они сильно размягчаются при нагреве и в случае контакта нагретых окрашенных поверхностей с другими деталями или узлами или при воздействии горячих потоков воздуха (газа) наблюдается разрушение или сдвигание Пк. Введение МФСН-В снижает термопластичность Пк даже по-

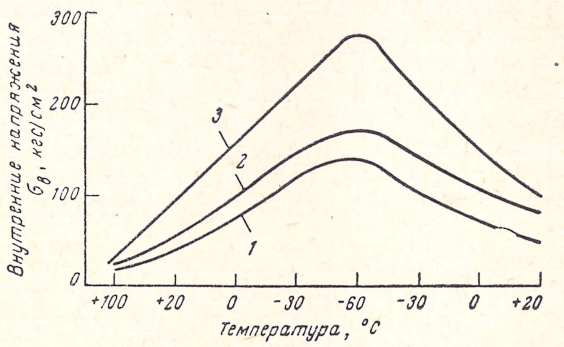


Рис. 1. Термические внутренние напряжения в покрытиях: *1* — лак КО-08; *2, 3* — то же с 15% МФСН-В и МСН-7 соответственно.

* Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И. Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 11, с. 1698—1708.

Таблица 2

Свойства пигментированных двухслойных покрытий на стали марки ВНС-2 травленой

Эмали	Адгезия первоначальная* по ГОСТ 151-140—69	Прочность при ударе по У-1, кгс·см, после нагрева**, 5 ч		Бензостойкость (количество двойных движений)	Стойкость в масле 36/I-К			
					при 20 °С, 500 ч		при 150 °С, 24 ч	
		Температура нагрева, °С	Прочность		сушка*** при 150 °С	сушка при 250 °С	сушка при 200 °С	сушка при 250 °С
КО-811 «К» цветные	2	400	50	200	Размягчение	Без изменений	Размягчение	Небольшое размягчение
КО-811 цветные	2	400	50	20	Растворение покрытия			
КО-88 «К» алюминиевая	2	500	5	200	Размягчение	Без изменений	Небольшое размягчение	Без изменений
КО-88 алюминиевая	2	500	5	60	Сильное размягчение			
КО-818 «К» черная	1	600	10	420	Размягчение	Без изменений	Размягчение	Небольшое размягчение
КО-818 черная	1	600	10	60	Растворение покрытия			

* У всех Пк адгезия после выдержки в воде 10 сут—2.
** У всех Пк первоначальная прочность при ударе 50 кгс·см.
*** Сушка при всех температурах 2 ч.

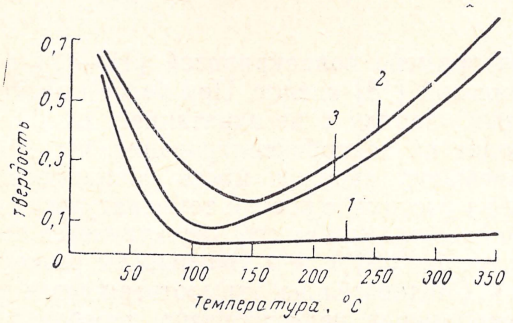


Рис. 2. Твердость покрытий при нагреве:
1 — эмаль КО-811 после сушки при 200 °С 2 ч; *2* — эмаль КО-811 «К» после сушки при 200 °С 2 ч; *3* — то же при 20 °С в течение 5 сут.

сле холодной сушки (рис. 2), что играет существенную роль в ряде случаев применения этих материалов.

Проведенные исследования показали, что Пк на основе эмалей с индексом «К» после термостарения сохраняют хороший внешний вид и глянец, а серийные после испытаний при высоких температурах тускнеют и значительно выгорают.

Кремнийорганические эмали с отвердителем МФСН-В обладают хорошими малярными свойствами и по технологии применения не отличаются от существующих кремнийорганических эмалей. Жизнеспособность эмалей с МФСН-В — 24 ч.

Эмали внедрены в промышленность.

УДК 667.621.264:678.13.744.745

Термоотверждение и физико-механические свойства покрытий на основе водорастворимых сополимеров со значительным содержанием акрилонитрила

Г. И. БАЕРАС, М. А. БЕЙНОРАВИЧЮС
(Вильнюсский Госуниверситет имени В. Капсукаса)

Известны патентные данные о применении акрилонитрила (АН) и других нитрилов для синтеза кислоторастворимых [1, 2] или щелочерастворимых [3—10] сополимеров, в которых содержатся звенья мономеров с полярными группами ионной или неионной природы. Большинство этих сополимеров самостоятельно, либо в композициях с другими водорастворимыми смолами, применяется в качестве защитных покрытий (Пк). Водорастворимые пленкообразователи со значительным содержанием АН образуют Пк, обладающие стойкостью к воде, органическим растворителям и воздействию повышенных температур. Результаты исследования сополимеризации АН с акриловой кислотой (АК) и метакриловой кислотой (МАК), а также с АК и бутилакрилатом (БА) и с МАК и бутилметакрилатом (БМА) нами уже сообщались [11—14].

Целью излагаемой работы являлось изучение термоотверждения водорастворимых двойных сополимеров АН с АК и МАК и тройных сополимеров — АН, АК, БА и АН, МАК, БМА с различным соотношением мономеров, а также исследование неко-

торых свойств полученных Пк. Синтезированные по методике [11, 12] сополимеры, содержащие 10—60 мол. % кислоты, нейтрализовали эквивалентным количеством NH_4OH и разбавляли дистиллированной водой до содержания сухого остатка 7—10%. Пк определенной и равномерной толщины (25—29 мкм) и свободные пленки для ИК спектроскопии получали методом налива на подложку (стекло, сталь, алюминий) водно-аммиачного раствора сополимера. После сушки при комнатной температуре не менее 12 ч Пк подвергали термообработке. Результаты измерения во время сушки при комнатной температуре (см. таблицу) свидетельствуют о практическом высыхании Пк за 12—24 ч.

Физико-механические свойства покрытий на основе сополимеров

Реакционная смесь	Состав, мол. %	Твердость по МЭ-3				Прочность при ударе по У-1, кгс·см	Прочность при изгибе по ШГ, мм
		Сушка при 20 °С, ч			Сушка при 200 °С, ч		
		6	12	24	4 и 3*	4 и 3*	4 и 3*
АН:АК**	70:30	0,64	0,67	0,69	0,80	50	3
	60:40	0,66	0,69	0,70	0,81	45	3
	50:50	0,67	0,71	0,71	0,82	45	3
	40:60	0,68	0,71	0,71	0,84	40	3
АН:МАК**	70:30	0,65	0,68	0,70	0,81	45	5
	60:40	0,68	0,72	0,73	0,84	45	5
	50:50	0,71	0,74	0,75	0,85	40	10
	40:60	0,73	0,76	0,77	0,86	40	10
АН:АК:БА***	70:20:10	0,58	0,64	0,66	0,75	45	3
	60:10:30	0,57	0,62	0,63	0,71	50	1
	50:10:40	0,55	0,60	0,61	0,69	50	1
АН:МАК:БМА***	70:20:10	0,63	0,67	0,67	0,79	45	5
	60:20:20	0,61	0,64	0,64	0,77	50	1
	50:20:30	0,59	0,62	0,62	0,75	50	1

* 4 ч—для двойных, 3 ч—для тройных сополимеров.
** Синтез при 50 °С, количество динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) 1%, мономеров 25%.
*** Синтез при 60 °С, количество ДАК—1%, мономеров — 25%.

Предварительное изучение термоотверждения Пк на основе сополимеров АН с АК при 160—170 °С показало, что степень их структурирования довольно мала, поэтому целесообразно применять более высокие температуры (но не вызывающие термоокислительной деструкции сополимеров). Максимально допустимую температуру отверждения определяли путем изучения потери массы образцов по термогравиметрическим (ТГ) кривым на дериватографе типа Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей. Для этого температуру образца повышали со скоростью 6 °С/мин до заранее заданной (180—240 °С) и выдерживали в течение 150 мин с точностью ±5 °С.

Из представленных на рис. 1 ТГ кривых видно, что самое большое падение массы происходит в течение 20—25 мин, т. е. соответствует повышению температуры образца примерно до 150 °С. Уменьшение массы образцов в температурном интервале 80—150 °С обусловлено в основном улетучиванием влаги и дегидратацией СООН-групп, что было показано на примере полиакриловой [15—17] и полиметакриловой [18] кислот. При более высоких температурах, наряду с дегидратацией СООН-групп, происходит их декарбоксилирование, что приводит к дальнейшему падению массы сополимеров. Как следует из рисунка, с ростом температуры от 180 до 200 °С общее падение массы увеличивается незначительно (на 2—2,5%), а в дальнейшем резко увеличивается. Следовательно, термоотверждение изучаемых сополимеров целесообразно проводить в интервале 180—200 °С.

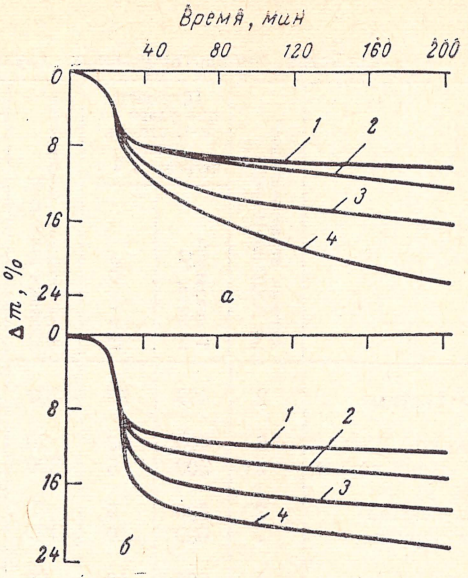


Рис. 1. Зависимость потери массы сополимеров АН : АК = = 60 : 40 мол. % (а) и АН : МАК : БМА = 60 : 20 : 20 мол. % (б) от температуры термоотверждения:
1 — 180 °С; *2* — 200 °С; *3* — 220 °С; *4* — 240 °С.

Из ИК спектров сополимера АН с АК, снятых на спектрофотометре UR-12*, видно, что полосы поглощения в области 1595 и 1420 $см^{-1}$, соответствующие симметричным и антисимметричным колебаниям COO^--групп, после термообработки исчезают; это указывает на существование в исходной пленке аммонийных солей, разлагающихся при повышенных температурах с регенерацией СООН-групп. Интенсивность полосы поглощения в области 2248 $см^{-1}$ с продолжительностью термообработки уменьшается, что свидетельствует о циклизации сополимеров по CN-группам**. Полосы поглощения, появившиеся в области 1620 и 3470 $см^{-1}$, можно отнести соответственно к колебаниям сопряженных —C=N— —C=N— связей [19] и метилениминных групп (=C=NH), образующихся при циклизации нескольких рядом стоящих АН звеньев.

Во время термообработки ПАН*** возможна внутримолекулярная циклизация и циклизация с образованием поперечных связей, способствующих нерастворимости полимера. С целью определения глубины превращения сополимеров АН с АК и АН с МАК в трехмер свободные пленки после термообработки экстрагировали в аппарате Сокслета. Как

* Спектры снимала В. А. Шалнене.
** Не все CN-группы участвуют в циклизации, так как эта полоса поглощения не исчезает полностью.
*** ПАН — полиакрилонитрил.

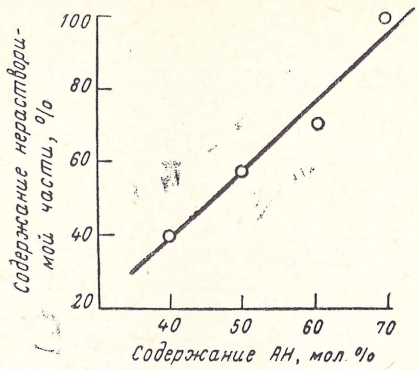


Рис. 2. Содержание нерастворимой части в сополимерах АН с АК в зависимости от их состава (термообработка при 200 °С 4 ч).

видно из рис. 2, с увеличением содержания кислоты в сополимерах АН с АК степень их структурирования прямолинейно уменьшается. Установлено, что в сополимерах АН с МАК происходит лишь внутримолекулярная циклизация, так как они после термообработки при экстрагировании полностью растворимы в ДМФ (диметилформамиде). Это можно объяснить менее плотной упаковкой их цепей.

После термообработки при 200 °С испытывали физико-механические свойства Пк. Покрытия на основе сополимеров АН с МАК более твердые (см. таблицу), чем АН с АК, как при естественной, так и при горячей сушке. Увеличение содержания АК и МАК в сополимерах также приводит к незначительному возрастанию твердости Пк. Установлено также, что отвержденные сополимеры АН с АК и АН с МАК не растворяются и не набухают в бензоле, хлороформе, ацетоне, диоксане, метилэтилкетоне (пленки АН с содержанием 30 мол. % АК стойки даже к воздействию ДМФ). Однако они не обладают хорошей эластичностью, особенно АН с МАК. Это связано, вероятно, со стерическим влиянием CH_3-группы в молекуле МАК, препятствующей вращению вокруг основной цепи, в результате чего появляются напряжения в структуре сополимера и повышается хрупкость пленки [20, с. 13].

Для улучшения эластичности в двухкомпонентные системы путем сополимеризации вводили третий (пластифицирующий) мономер — БА или БМА. Из сопоставления физико-механических свойств Пк на основе двойных и тройных сополимеров (см. таблицу) следует, что во всех рассмотренных случаях введение третьего компонента приводит к некоторому снижению твердости при одновременном повышении прочности на удар и изгиб.

Итак, покрытия на основе водорастворимых двойных сополимеров акрилонитрила с акриловой и метакриловой кислотой, содержащие 40—70 мол. % акрилонитрила, после их термообработки обладают большой твердостью, ударопрочностью, хорошей адгезией к стеклу и металлу, стойкостью к органическим растворителям, но недостаточной эластичностью. Покрытия на основе водорастворимых тройных сополимеров, содержащих 40—70 мол. % акрилонитрила и 30—40 мол. % бутилакрилата или 20—30 мол. % бутилметакрилата, кроме того, являются достаточно эластичными.

Из результатов изложенной работы, учитывая ранее установленную пригодность тройных сополимеров для получения покрытий методом электроосаждения [21], можно заключить следующее: водорастворимые сополимеры, содержащие 40—70% АН, могут быть применены в качестве связующих для лакокрасочных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1201556, 1966; РЖХим, 1967, 8С230П.
2. Пат. США 3227672, 1966; РЖХим, 1967, 7С224П.
3. Пат. США 3310540, 1967; РЖХим, 1968, 14С163П.
4. Пат. ФРГ 1247517, 1968; РЖХим, 1969, 6С993П.
5. Пат. ФРГ 1176870, 1964; РЖХим, 1969, 13С291П.
6. Англ. пат. 1107321, 1968; РЖХим, 1969, 10С884П.
7. Япон. пат. 24195, 1965; РЖХим, 1968, 10С210П.
8. Япон. пат. 1079, 1969; РЖХим, 1970, 6С1286П.
9. Англ. пат. 1167050, 1969; РЖХим, 1970, 15С1204П.
10. Пат. США 3332904, 1967; РЖХим, 1969, 5С332П.
11. Бейноравичюс М. А., Баерас Г. И. В кн.: Полимерные материалы и их исследование. Каунас, 1971, вып. 12, с. 71.
12. Баерас Г. И., Бейноравичус М. А. В кн.: Научные труды ВУЗ Лит. ССР, Химия и химическая технология, 1972, т. 14, с. 243.
13. Бейноравичус М. А., Баерас Г. И., Восилюс И. И. Высокомол. соед., 1973, т. Б15, с. 535.
14. Баерас Г. И., Бейноравичус М. А. В кн.: Полимерные материалы и их исследование, Вильнюс, 1973, вып. 13, с. 322—326.
15. Combet S., Llears S. J. C. R. Acad. Sci., 1970, v. 270, p. 1280.
16. Mc Gaugh M. C., Kottle S. J. Polymer Sci., 1967, v. 35, p. 817.
17. Eisenberg A., Yokoyawa T., Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1968, v. 9, p. 1408.
18. Grant D. H., Grassie N. Polymer, 1960, v. 1, p. 125.
19. Кубасова Н. А. и др. Высокомол. соед., 1968, т. А10, с. 1324.
20. Грасси Н. Г. Химия процессов деструкции полимеров. М., Издатинлит, 1959.
21. Вайкутите А. Ю. и др. В кн.: Полимерные материалы и их исследование. Вильнюс, 1973, вып. 13, с. 75.

УДК 667.6:678.764.43

Нанесение акриловых грунтов на магниевые сплавы

Л. М. ВИНОГРАДОВА, Г. И. КРУС, С. С. ЕВМИНОВ, А. Т. САНЖАРОВСКИЙ
(ГИПИ ЛКП, ИФХ АН СССР)

При защите магниевых сплавов в качестве первого слоя широко используется [1] акриловая грунтовка АК-070 (МРТУ 6-10-899—69) на основе сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5) и меламино-формальдегидной смолы (К-421-02) с пигментом хроматом стронция.

Как правило, грунтовка АК-070 наносится на **оксидированные** магниевые сплавы. Однако в ряде случаев оксидирование поверхности производить не представляется возможным или вызывает большие затруднения. Поэтому возникла необходимость экспериментальной проверки — в каких случаях нанесение грунта не **неоксидированную** поверхность не ухудшает качества, в частности адгезии [2] покрытия. Из практики известно, что срок службы одного и того же лакокрасочного покрытия (Пк), нанесенного по грунтовке АК-070 на различные магниевые сплавы различен. Это, вероятно, обусловлено различным взаимодействием грунта с поверхностью сплавов разного химического состава.

В излагаемой работе исследовано влияние компонентов грунта и легирующих добавок магниевых сплавов на величину адгезии грунтовки АК-070 при испытании в воде. Химические составы используемых в работе магниевых сплавов приведены в таблице, из которой видно, что основными добавками являются Al, Zn, Cd и Mn.

Химический состав магниевых сплавов (вес. %)

Элемент	Марка сплава				
	МА8	МА2-1	МЛ5*	Мг*	Сплав № 1
Al	—	4,30	8,80	Не более 0,05	0,03
Mn	1,33	0,38	0,21	—	—
Zn	—	0,97	0,56	—	3,15
Fe	—	—	0,04	Не более 0,04	0,02
Si	—	—	0,01	Не более 0,04	0,02
Ce	0,20	—	—	—	—
Na	—	—	—	Не более 0,01	—
K	—	—	—	Не более 0,005	—
Cl	—	—	—	Не более 0,005	—
Cu	—	Следы	Следы	—	0,03
Cd	—	—	—	—	1,8
Be	—	—	—	—	Следы
La	—	—	—	—	0,9
Zn	—	—	—	—	0,65
Mg	98,47	94,35	90,38	99,9	93,43

* Сплавы литейные (остальные—деформируемые).

Режимы формирования и отверждения Пк изложены ранее [3]. Адгезионную прочность измеряли методом отслаивания армированных капроновой лентой (артикул МО-070-662) покрытий толщиной 200—250 мкм от образцов сплавов [4]. Изменение адгезионной прочности под действием влаги оценивалось после выдержки образцов в дистиллированной воде с pH 6,9. Испытания проводили на прямоугольных образцах сплавов в виде пластин размером 60×20 мм толщиной 1—4 мм. Неоксидированные поверхности перед нанесением Пк зачищали наждачной шкуркой, обезжиривали уайт-спиритом и протирали тампоном, смоченным в ацетоне.

Была изучена адгезия покрытий на основе БМК-5, БМК-5+К-421-02 и АК-070 и ее изменение под действием воды к чистому магнию (Мг), а также к алюминию и цинку — легирующим добавкам исследуемых сплавов. Для этого измеряли адгезию Пк к алюминиевой фольге и оцинкованной стали.

Исследования показали, что исходная адгезия сополимера БМК-5 и его композиций с К-421-02 и хроматом стронция к чистому магнию и к оцинкованной стали превышает когезионную прочность Пк. Усилие отслаивания алюминиевой фольги от покрытий БМК-5, БМК-5 + К-421-02 и АК-070 составляет 0,1; 0,2 и 0,1 кгс/см соответственно.

На рис. 1 показано изменение адгезии исследуемых Пк к магнию, алюминию и цинку в процессе выдержки образцов в воде. Можно отметить что для всех Пк независимо от природы металла подложки, наблюдается снижение адгезии под действием воды. Разрушение адгезионных связей с магнием носит критический характер — усилие отслаивания Пк через определенное время становится равным нулю (кр. *1* и *2*) или резко снижается (для грунтовки АК-070 кр. *3*). На кинетику изменения адгезии к алюминию состав Пк не оказывает влияния (кр. *4, 5*): снижение адгезионной прочности наблюдалось в течение первых нескольких часов выдержки в воде, а затем устанавливалось практически стабильное, но очень низкое ее значение. Существенно зависит стабильность адгезии Пк от его состава в случае нанесения на оцинкованную сталь

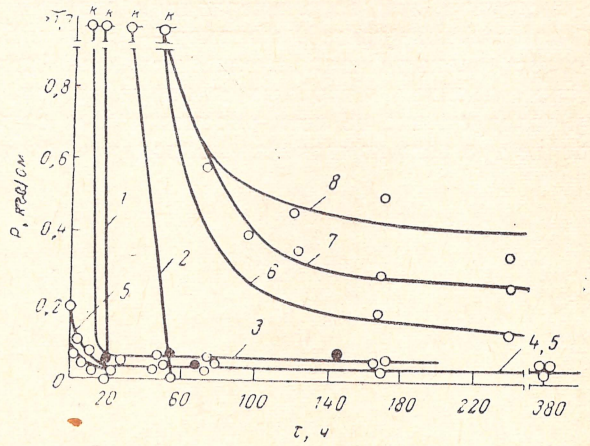


Рис. 1. Кинетика изменения под действием воды адгезии в системе покрытие — металл (к — когезионное отслаивание): *1* — БМК-5 — Mg; *2* — БМК-5+К-421-02 — Mg; *3* — АК-070 — Mg; *4* — БМК-5 — Al; *5* — БМК-5+К-421-02 — Al, АК-070 — Al; *6* — БМК-5 — Zn; *7* — БМК-5+К-421-02 — Zn; *8* — АК-070 — Zn.

(кр. *6—8*); в этом случае грунтовка АК-070 обладает наиболее стабильной адгезией, что (как и в случае чистого магния) свидетельствует о стабилизирующем влиянии хромата стронция.

Высокая исходная адгезия сополимера БМК-5 к магнию, алюминию и цинку обусловлена наличием в сополимере свободных карбоксильных групп [5, с. 195—236], которые, как показано в работе [6], даже в малом количестве увеличивают адгезию к полярной поверхности вследствие образования водородных связей между карбоксильными группами сополимера и гидратированной окисью металла. Кроме того, не исключается и образование ионных связей между карбоксильными группами полимера и окисленной поверхностью металла [7]. Однако, как следует из рис. 1, устойчивость образованных сополимером адгезионных связей к действию воды зависит от природы металла и убывает в ряду: Zn>Al>Mg. Аналогичная зависимость сохраняется и для покрытий БМК-5 + К-421-02 и АК-070.

Неустойчивость адгезионных связей сополимера (а также его композиции с К-421-02) с магнием можно объяснить тем, что независимо от природы этих связей (химическое или физическое взаимодействие) вода, проникая на межфазную плоскость, образует более прочные водородные связи с поверхностью металла и вытесняет при этом полимер [2, 8].

Модификация сополимера меламино-формальдегидной смолой К-421-02 не изменяет стабильности адгезии к алюминию, но улучшает к магнию и цинку. Последнее вызвано, по-видимому, содержанием в системе адгезионно-активных N-метилольных (—NH—CH_2OH) групп смолы К-421-02. В этом случае допускается возможность образования ковалентных связей в результате реакции конденсации N-метилольных групп с гидратированным окислом металла [2] или координационной связи с атомом азота [7].

На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения усилия отслаивания при выдержке в воде покрытий на неоксидированных сплавах. Для сополимера БМК-5 (рис. 2, *а*) стабильность адгезии убывает в ряду: сплав № 1>МА2-1>МА8>МЛ5. Из таблицы и рис. 2, *а* следует, что стабильность адгезии сополимера убывает с уменьшением суммарного содержания Zn и Mn в сплавах; влияние содержания Al так отчетливо не проявляется, что хорошо согласуется с полученными ранее результатами по исследованию адгезии БМК-5 к алюминиевой фольге.

Модификация сополимера БМК-5 меламино-формальдегидной смолой приводит к увеличению стабильности адгезии Пк в воде, особенно к сплавам, содержащим цинк (см. рис. 2, *б*). Так, на сплавах № 1, МА2-1 и МЛ5 наблюдалось когезионное или смешанное отслаивание при достаточно высоком и стабильном уровне адгезии в течение всего времени испытаний (500 ч). В то же время на сплаве МА8, не содержащем Zn, усилие отслаивания становится равным нулю через сутки (кр. *1*).

Из рис. 2, *в* следует, что наличие в композиции хромата стронция (грунтовка АК-070) приводит к снижению адгезии к сплавам МА2-1, № 1 и особенно МЛ5. В последнем случае отслаивание наблюдалось уже через 30—70 ч пребывания в воде. На сплавах № 1 и МА2-1 происходило постепенное снижение адгезионной прочности, а затем (через 170 ч) устанавливалось практически стабильное ее значение.

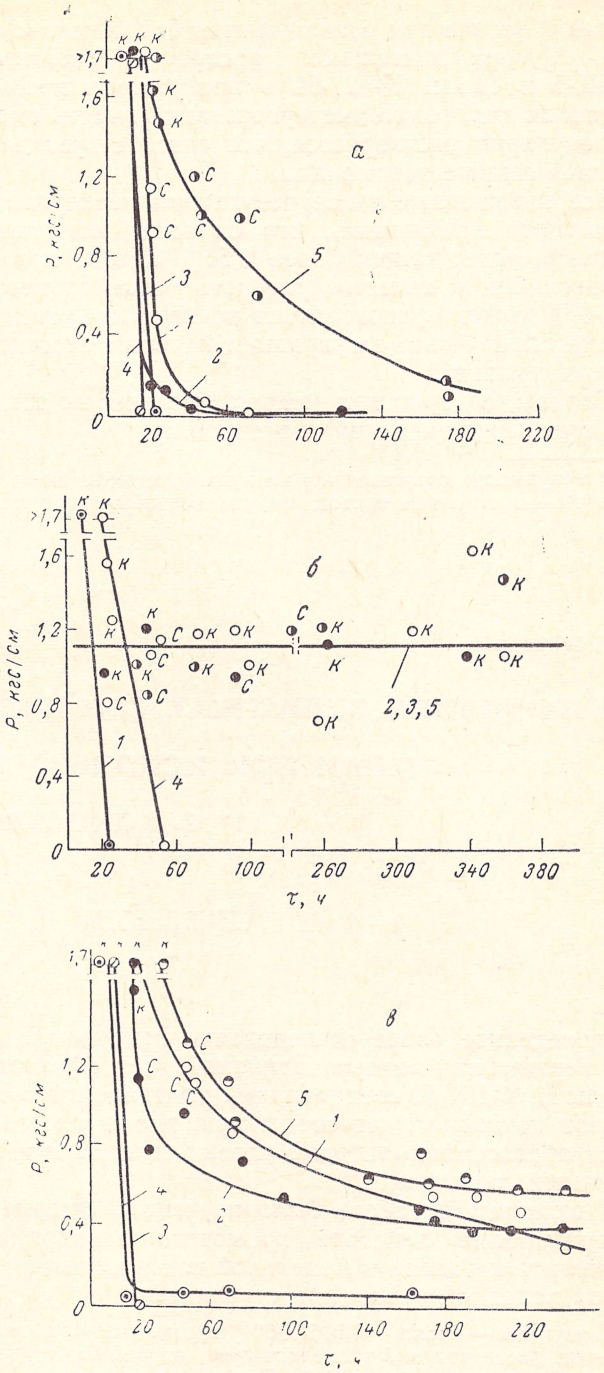


Рис. 2. Кинетика изменения под действием воды адгезии покрытия БМК-5 (*а*), БМК-5+К-421-02 (*б*) и АК-070 (*в*) к магниевым сплавам (к — когезионное отслаивание, с — смешанное отслаивание):
1 — МА8; *2* — МА2-1; *3* — МЛ5; *4* — Mg; *5* — сплав № 1.

По-видимому, снижение адгезии грунтовки АК-070 при испытаниях в воде на сплавах № 1, МА2-1 и сплаве МЛ5 вызвано уменьшением количества реакционноспособных групп, образующих адгезионные связи, в результате структурных изме-

нений в пленке при отверждении. Как показано ранее [3], при длительном прогреве сополимера БМК-5 и смолы К-421-02 в присутствии хромата стронция коллоидно диспергированная часть смолы молекулярно растворяется, что способствует дальнейшей сшивке композиции.

Все изложенные выше результаты исследований позволяют заключить, что окраска магниевых сплавов, содержащих более 0,56% цинка, при использовании в качестве первого слоя грунтовки АК-070 может производиться по **неоксидированной** поверхности — это не ухудшает качества комплексного покрытия*.

Сплавы, содержащие меньшее количество цинка, следует перед окраской оксидировать.

* Результаты коррозионных испытаний, которые из-за малого объема статьи не приводятся, подтверждают этот вывод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чеботаревский В. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 1, с. 33—36; № 2, с. 35—39.
2. Fink H., Prassler G. Plaste u. Kautschuk, 1972, № 4, S. 298.
3. Виноградова Л. М., Санжаровский А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 5, с. 43—45.
4. Санжаровский А. Т. Передовой научно-технический и производственный опыт, № 2-64-1323/31. М., ГОСИНТИ, 1964, с. 1.
5. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 319 с.
6. Берлин А. А., Попова Г. Л., Макарова Т. А. Высокомол. соед., 1959, т. 1, № 7, с. 962—965.
7. Rutzler J. E. Jr. Adhesives Age, 1959, v. 2, № 7, p. 28. Цит. «Химия и технология полимеров», 1960, № 10, с. 138—148; № 11, с. 134—142.
8. Лобанов Ю. Е. В кн.: Адгезия полимеров. М., АН СССР, 1963, с. 79—82.

УДК 667.621.264

Улучшение защитных свойств водоразбавляемой пентафталевой эмали при использовании хромового ангидрида в качестве отвердителя

(Краткое сообщение)

А. Г. ШАБАНОВА, В. С. МАРКИНА, С. В. ЯКУБОВИЧ

(ГИПИ ЛКП)

Проведенное ранее исследование воздушного отверждения водоразбавляемой пентафталевой **смолы** ВПФДК-50 соединениями поливалентных металлов показало*, что соединения хрома способствуют образованию твердой пленки с хорошими защитными свойствами.

В излагаемой работе было изучено в сравнении отверждающее действие хромового ангидрида и нафтената кобальта в модельной водоразбавляемой **эмали** холодной сушки при старении.

Связующее — смола ВПФДК-50 применялась в виде 70%-ных растворов в бутилцеллозольве; пигментом служила двуокись титана марки РО-2. Количество хрома (в виде CrO_3) — 0,12%, кобальта (в виде нафтената Со) — 0,04% от готовой эмали, нейтрализаторы — триэтиламин и аммиак. Эмаль разводили водой до 40—45%-ной концентрации (вязкость 55—100 с по ВЗ-4) и наносили пневмораспылением в два слоя по грунтовке ГФ-020.

Поскольку срок хранения водоразбавляемых красок по данным ряда фирм (BASF, Bayer и др.) составляет 3 мес, работу проводили с образцами эмали, хранившейся в пределах указанного срока.

Наблюдение вели за изменением декоративных (блеска) и защитных (наличие коррозии под пленкой) свойств. Эталоном была выбрана эмаль ПФ-115.

Испытание покрытий в аппарате искусственной погоды (АИП) в течение 720 ч показало, что у образцов с CrO_3 блеск лучше сохраняется при нейтрализации связующего аммиаком, чем триэтиламином. При использовании нафтената Со лучшая сохранность блеска наблюдается у композиций, нейтрализованных триэтиламином. Следует отметить, что аммиак вызывает пожелтение пленки.

Преимущества CrO_3 перед нафтенатом кобальта, а также триэтиламина перед аммиаком были выявлены при испытании во влажной камере в течение 720 ч: коррозия отсутствовала лишь на образце с CrO_3 и триэтиламином. Поэтому дальнейшая работа проведена с триэтиламином.

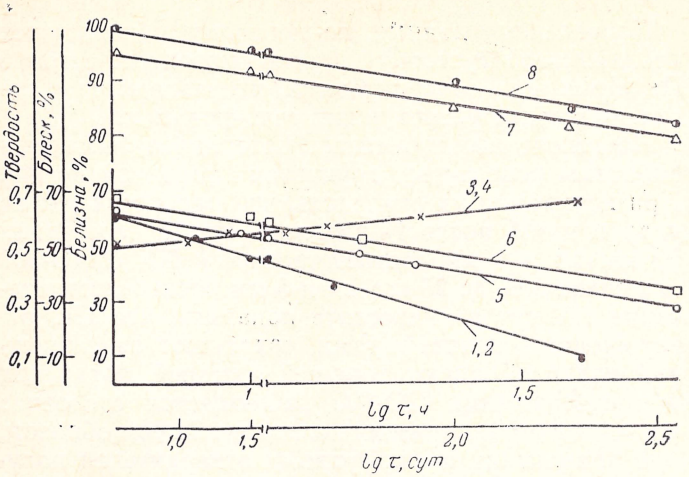
Изменения физико-механических свойств покрытий при термостарении в АИП в течение 120 ч и последующей 6-месячной выдержке на воздухе приведены ниже.

	Отверждающий агент	
	нафтенат Со	CrO_3
Эластичность по Эриксену, мм		
до старения	10,9	9,85
после старения	0,93	1,1
Прочность при ударе после старения*, кгс·см	10	20
Адгезия (методом отслаивания) после старения,** гс/см	385	462

* До старения в обоих случаях 50 кгс·см
** До старения в обоих случаях 385 гс/см

Данные свидетельствуют о том, что свойства покрытий с CrO_3 не уступают покрытиям с нафтенатом Со, а по адгезии в процессе старения превосходят их.

* Шабанова А. Г. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 6, с. 35—38.



Изменение блеска (*1, 2*), твердости (*3, 4*) покрытий при фотостарении под действием лампы ПРК-2М, а также блеска (*5, 6*), белизны (*7, 8*) при атмосферном старении:
1, 3, 5, 7 — водоразбавляемая эмаль; *2, 4, 6, 8* — эмаль ПФ-115.

Результаты испытания модельной эмали с CrO_3 параллельно с белой эмалью ПФ-115 приведены на рисунке. Установлено, что изменение блеска и твердости модельной эмали при фотостарении протекает аналогично эмали ПФ-115. Исследование физико-механических свойств этих же эмалей при термостарении (100 ч при 60 °С) подтвердило их аналогичное поведение.

Проведенная работа показала, что хромовый ангидрид как катализатор отверждения водоразбавляемой эмали улучшает защитные свойства покрытий (по сравнению с нафтенатом Со), не ухудшая их физико-механических характеристик. При введении CrO_3 по защитным и физико-механическим свойствам покрытия водоразбавляемой эмалью и эмалью ПФ-115 близки.

Это делает перспективным разработку водоразбавляемых пентафталевых эмалей **воздушной** сушки для окраски крупногабаритных объектов и изделий.

УДК 667.6:678.643'42'5

Улучшение свойств эпоксидных покрытий путем отверждения их аминоэфирами

(Краткое сообщение)

А. С. АРВАН, В. М. КОВАЛЕНКО, А. В. ШЕШУКОВ, С. А. ШРЕЙНЕР
(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

С целью создания покрытий, не содержащих летучих растворителей, в излагаемой работе исследовано влияние аминоэфирных отвердителей ГМБ-1*, ДТБ-2* и полиамидного ПО-300 на свойства композиций и покрытий (Пк) на основе смеси смолы ЭД-16 с 30% глицидилового эфира жирных кислот типа Cardura E. Отвердители вводились в количествах: ГМБ-1 и ДТБ-2 — 40 вес. %, ПО-300 — 60 вес. % по отношению к эпоксидной смоле (стехиометрическое количество).

Наибольшее нарастание вязкости η, определяемой при 25 °С с помощью вискозиметра Хепплера и характеризующей жизнеспособность композиций, имеет место в системе с ПО-300 (рис. 1). Между характером кривых нарастания η в композициях с разными отвердителями и уменьшением в них эпоксидных групп (определенных ИК спектроскопическим методом) обнаруживается наличие корреляции: большей скорости уменьшения эпоксигрупп соответствует и бóльшая скорость нарастания η. Предполагается, что различие в скоростях исчезновения эпоксигрупп обусловлено неодинаковым содержанием в отвердителях первичных, вторичных и третичных аминов.

Исследование кинетики внутренних напряжений $\sigma_в$ показало, что последние начинают заметно проявляться в Пк, формирующихся при комнатной температуре, лишь после уменьшения содержания в них эпоксигрупп до 25—30%. Прогревание этих Пк при 80 °С сопровождается дальнейшим уменьшением содержания эпоксигрупп и нарастанием $\sigma_в$,

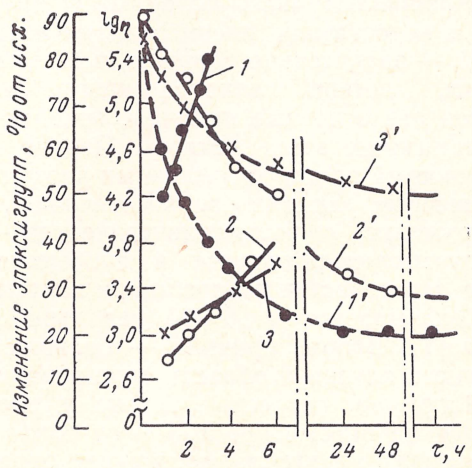


Рис. 1. Кинетические изменения вязкости η (*1—3*) и содержания эпоксидных групп (*1'—3'*) в системах с отвердителями:
1, 1' — ПО-300; *2, 2'* — ДТБ-2; *3, 3'* — ГМБ-1.

* ГМБ-1 выпускается НПО «Пластполимер» опытными партиями, ДТБ-2 (ТУ-6-05-041-407—73) — опытно-промышленными.

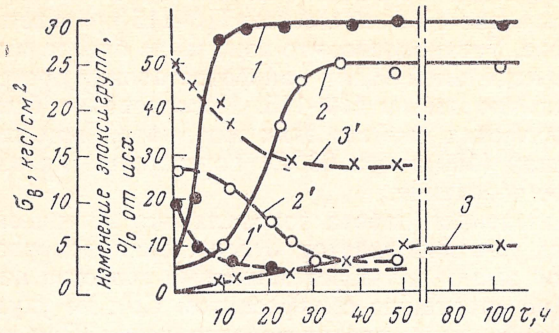


Рис. 2. Влияние природы отвердителей на кинетику уменьшения эпоксидных групп (*1′—3′*) и роста внутренних напряжений $\sigma_в$ (*1—3*) в покрытиях в зависимости от времени прогревания их при 80 °С (*1—3* и *1′—3′* — см. рис. 1).

причем наиболее интенсивно в Пк с ПО-300, наименее — в Пк с ГМБ-1 (рис. 2).

Определенные с помощью термомеханических кривых температуры стеклования Пк, отверждаемых при комнатной температуре — 54 (с ПО-300), 17 (с ДТБ-2) и 12 °С (с ГМБ-1), а прогретых при 80 °С в течение 100 ч — 71,44 и 38 °С соответственно. При этом характер кривых нарастания температур стеклования аналогичен кривым нарастания $\sigma_в$. То же наблюдается и в случае кинетики роста модуля высокоэластичности, который оценивается по кривой деформации пленок, развивающейся в области повышенных температур.

Приведенные данные, по-видимому, объясняются неодинаковой густотой пространственных сеток в Пк с разными отвердителями, что находится в согласии с содержанием в них гель-фракции.

На основе исследованных материалов были разработаны рецептуры грунтовок холодной сушки. При испытании их оказалось, что прочности Пк на удар и изгиб после 10-дневной сушки составили 50 кгс·см и 1 мм соответственно; у ПК с ПО-300 они снизились до 25 кгс·см и 5 мм. Испытания в течение 100 сут в гидростате показали, что Пк, отвержденные аминоэфирами, сохраняют свой внешний вид и обладают хорошей адгезией, тогда как при отверждении ПО-300 наблюдается отслоение пленок от металлических подложек. Таким образом, при применении аминоэфирных отвердителей получаются лакокрасочные композиции с более длительной жизнеспособностью (порядка 5 ч вместо 2,5 ч у ПО-300), дающие покрытия с лучшими, чем при отверждении ПО-300, физико-механическими, адгезионными и защитными свойствами.

Помимо грунтовки, которой присвоена марка Б-ЭП-0126, с отвердителем ДТБ-2 разработана эмаль Б-ЭП-752. Система покрытия, состоящая из слоя грунта и 2 слоев эмали, рекомендована для защиты труднодоступных мест на судах. К настоящему времени покрытия прошли натурные испытания в течение 2,5 лет и показали положительные результаты.

Материалы выпускаются опытным заводом ГИПИ ЛКП.

УДК 667.644.3:621.319.7

Пути снижения потерь материала при пневмоэлектрораспылении

Ю. Д. ГОРЮНОВ
(НПО «Лакокраспокрытие»)

Недостатком чисто электростатических, например чашечных, распылителей является то, что они не прокрашивают часть поверхности сложных деталей, а недостатком пневмоэлектрических распылителей — значительно бóльшие, чем у электростатических, потери лакокрасочного материала. Имеются две основные причины, которые обусловливают наличие этих потерь. Первая — малый электрический заряд распыленных частиц материала. Чашечные распылители обеспечивают контактное заряжение, а пневмоэлектрические — ионное. Как показывают расчетные и экспериментальные данные, заряд частиц аэрозоля при контактном способе оказывается в 10—30 раз выше, чем при ионном [1]. Вторая причина — большие скорости воздушного потока в области окрашиваемого изделия. Например, скорость потока у распылителя Ransburg на расстоянии 0,25 м от сопла при давлении воздуха 2 кгс/см² составляет около 15 м/с. Поэтому при решении задачи снижения потерь краски можно идти двумя путями — увеличения заряда и изменения аэродинамики факела.

С целью выбора более эффективного пути целесообразно произвести приближенную оценку отношения двух сил, действующих на каждую аэрозольную частицу, — силы, обусловленной электрическим полем (пондеромоторной) $F_э$, и силы аэродинамической $F_а$. Сила тяжести в расчет приниматься не должна, так как она действует независимо от типа распылителя. Приближенная оценка сил $F_а$ и $F_э$, исходя из самых крайних возможных допущений в пользу пневмоэлектрического распылителя, показывает, что сила $F_а$ в лучшем случае оказывается на порядок выше силы $F_э$. Следовательно, для уменьшения потерь материала необходимо сделать отношение $F_а : F_э$ одного порядка.

Рассмотрим возможности получения такого соотношения сил. Чтобы уменьшить $F_а$, не изменяя конструкции распылителя, надо снизить давление воздуха, т. е. уменьшить скорость воздушного потока. Каковы последствия этого?

По данным [2, с. 202—205], частицы аэрозоля образуются из крупных капель, которые затем под действием скоростного напора $\frac{\gamma_в \cdot v^2}{2g}$ ($\gamma_в$ — объемная

масса воздуха, v — его скорость и g — ускорение силы тяжести) дробятся на более мелкие. Показано, что величину скоростного напора, которая была бы достаточна для дробления капли, можно приближенно найти, приравняв ее к величине внутреннего давления $\frac{4\sigma}{d_к}$ (σ — коэффициент поверхностного натяжения материала капли, $d_к$ — ее диаметр), возникающего в капле за счет сил поверхностного натяжения. Отсюда $\frac{\gamma_в \cdot v^2 \cdot d_к}{g\sigma} = D$, где D — критерий дробления. По данным [2], дробление капель наступает при $D \geqslant 14$.

Обозначая величину $\frac{D\sigma g}{\gamma_в} = \text{const}$ через c, получим: $d_к = \frac{c}{v^2}$. Выражение показывает, что с уменьшением скорости потока будет резко возрастать размер капель и ухудшится качество распыления. Это явление нежелательно и потому, что сила $F_э \equiv r^2$, а сила тяжести $F_m \equiv r^3$ и, следовательно, при распылении в электрическом поле нужно стремиться к повышению степени дисперсности материала. Таким образом, ощутимо уменьшить силу F_a нельзя.

Рассмотрим возможность увеличения силы $F_э$, определяемой произведением $q \cdot E$ (q — заряд частицы, E — напряженность электростатического поля). В установках электроокраски заметно поднять E не представляется возможным: в стационарных установках значение E близко к предельному, в ручных не может быть увеличено из-за требований техники безопасности. Можно ли заметно увеличить q?

Поскольку при пневмоэлектрораспылении окончательный заряд обусловлен дрейфом и осаждением на частицу ионов, то для определения величины q следовало бы использовать известное выражение

$$q = \left(1 + 2\varepsilon_{ср} \frac{\varepsilon_в - \varepsilon_{ср}}{\varepsilon_в + 2\varepsilon_{ср}}\right) Er^2$$

где $\varepsilon_{ср}$ и $\varepsilon_в$ — диэлектрические проницаемости соответственно среды и краски.

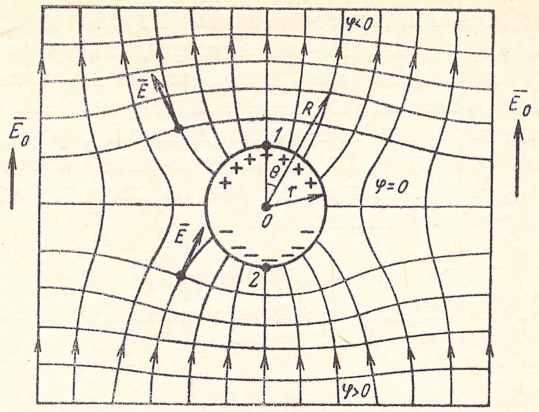
Если считать частицу материала токопроводящей ($\varepsilon_в = \infty$, $\varepsilon_{ср} = 1$), $q_{max} = 3Er^2$. При оптимальных для процесса электроокраски электрических характеристиках [3] ($\varepsilon_в = 6$—10; $\rho_v = 5 \cdot 10^4$—$5 \cdot 10^5$ Ом·м) частицу действительно можно считать проводящей, так как ее постоянная времени [4, с. 27]

$$\tau = \varepsilon_в \cdot \varepsilon_0 \cdot \rho_v = 0{,}53 \cdot 10^{-5} \text{ с}$$

где $\varepsilon_0 = \frac{1}{4\pi 9 \cdot 10^9}$ Ф/м — электрическая постоянная.

Однако формулы для q и q_{max} не учитывают того обстоятельства, подтверждаемого экспериментом, что частицы малого радиуса в сильном электрическом поле могут сами коронировать и, таким образом, q_{max} будет определяться не приведенной формулой, а условиями начала коронирования частицы.

В работе [5, с. 40—45] показано, что наибольшая напряженность поля будет при $R = r$, $\theta = 0$, т. е. в точке 1 (см. рисунок): $E = E_{max} = 3E_0$, где E_0 — напряженность внешнего неискаженного однородного электростатического поля. Как видно из рисунка, отрицательные ионы будут осаждаться только на полусферу, находящуюся выше эквипотенциальной линии $\varphi = 0$. Осаждение ионов будет происходить до тех пор, пока результирующая E в точке 1 не станет равной нулю. В этой точке E, создаваемая отрицательными ионами, которые осели на сферическую частицу, будет равна (в системе СИ): $E = q : 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{ср}r^2$. При сравнении двух последних выражений найдем (считая для воздуха $\varepsilon_{ср} = 1$), что



Проводящая частица в однородном электростатическом поле.

$$q_0 = 12\pi\varepsilon_0 r^2 E_0 = \frac{10^{-9}}{3} r^2 E_0 k$$

Очевидно, что в тот момент, когда в точке 1 $E = 0$, в точке 2 напряженность будет $E_{max} = 6E_0$. Если окажется, что $6E_0 > 30$ кВ/см, то на поверхности шара начнется ионизация и заряд станет уменьшаться. Значит, при $E_0 < 5$ кВ/см заряд следует определять по формуле для q_0.

Так, для частицы с $r = 3 \cdot 10^{-5}$ *м* при предельном значении $E_0 = 0{,}5 \cdot 10^6$ В/м максимальная величина заряда $q_{0\,max} = 1{,}5 \cdot 10^{-13}$ Кл.

Поскольку по экспериментальным данным [6] величина заряда для частиц с $r = 3 \cdot 10^{-5}$ м при электрическом распылении составляет $q = 0{,}66 \cdot 10^{-13}$ Кл, увеличить заряд (а следовательно, и пондеромоторные силы) можно только примерно в 2 раза, т. е. аэродинамические силы будут по-прежнему превалировать над пондеромоторными.

На основании изложенного можно сделать вывод, что при разработке пневмоэлектрических распылителей необходимо стремиться к созданию такой конструкции, в которой отношение аэродинамических и электрических сил было бы одного порядка. При этом главное внимание должно быть уделено снижению действия вредных аэродинамических факторов, т. е. аэродинамике факела, а не увеличению заряда частиц.

Следует отметить, что за рубежом улучшение технических характеристик пневмоэлектрических распылителей достигается теперь чаще всего за счет улучшения аэродинамики факела. К установкам такого типа относится пневмоэлектрический распылитель «Циклон» японской фирмы Ниппон Когей Когио. Однако конструкция его сложна, дорога и капризна в эксплуатации. Подобная отечественная установка не получила применения в промышленности.

В НПО «Лакокраспокрытие» разработан простой пневмоэлектрический распылитель, конструкция которого защищена авторским свидетельством [7]. В этом распылителе потери материала ниже, чем у существующих пневмоэлектрических распылителей, за счет того, что он обеспечивает **контактную** зарядку материала и небольшую скорость воздушных струй вблизи изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеев Е. В. В кн.: Окраска изделий в электрическом поле. М., «Химия», 1966, с. 17.
2. Бондарюк М. М., Ильяшенко С. М. Прямоточные воздушно-реактивные двигатели. М., Гос. изд-во оборонной промышленности, 1958, 392 с.
3. Владычина Е. Н., Серебряников С. Н., Шелехина А. Л. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 4, с. 32—36.
4. Никольский В. В. Теория электромагнитного поля. М., «Высшая школа», 1964. 384 с.
5. Говорков В. А., Купалян С. Д. Теория электромагнитного поля в упражнениях и задачах. М., «Высшая школа», 1963. 371 с.
6. Губенский В. А. Диссертация. М., МИХМ, 1968.
7. Горюнов Ю. Д. и др. Авт. свид. 397233. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, № 3, с. 25.

УДК 667.637.233.3:661.718.2

Эффективность мышьякоорганических соединений в необрастающих красках

Е. С. ГУРЕВИЧ, Е. И. ФРОСТ, Л. С. БАСОВА, Б. Д. ЧЕРНОКАЛЬСКИЙ, В. И. ГАВРИЛОВ
(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Большой интерес для использования в качестве токсинов в необрастающих красках представляют многочисленные соединения мышьяка, попытки использования которых известны давно. В 40—50 годах нашего столетия соединения мышьяка входили в состав 67% всех английских необрастающих красок и 33% американских [1, с. 411]. Несмотря на это, в литературе нет единой точки зрения относительно эффективности соединений мышьяка в необрастающих красках. Некоторые авторы [2, с. 204—205; 3] утверждают, что краски, содержащие мышьяковые препараты, обладают эффективностью максимум 3 мес. В другой работе [4] после испытания в необрастающих красках 91 мышьякорганического соединения установлено, что многие из них могут быть с успехом использованы на практике, например дифениларсиноксид, хлорвинилмышьяковистые кислоты, 10-этил-5,10-дигидрофенарсазин и др. В течение последних 10 лет запатентовано большое число мышьякорганических соединений, успешно применяемых в необрастающих красках: трифенарсазинхлорид [5], 10-фтор-5,10-дигидрофенарсазин [6], фтормышьяковые производные ароматических углеводородов [7], оксидифениларсин [8], производные дифениларсина [9] и многие другие [10, 11].

Характер токсического действия мышьякорганических соединений был установлен еще в 1925 году [12]. Биологическая активность этих соединений зависит от их окисления до арсеноксидов, которые затем взаимодействуют с жизненно важными сульфгидрильными группами живой клетки организма. Токсическое действие мышьякорганических соединений в основном сводится к блокированию сульфгидрильных групп в тканях личинки обрастателей, что приводит к нарушению процесса тканевого обмена и прекращению клеточного деления.

В отечественных необрастающих красках мышьякорганические соединения успешно применяются в качестве замены ртутных соединений; некоторые соединения мышьяка могут быть использованы в качестве самостоятельного и единственного яда в необрастающих красках.

Целью излагаемой работы явилось изучение эффективности ряда мышьякорганических соединений в необрастающих красках. Большой интерес представляли 10-хлорфеноксарсин и его производные. Для выявления их эффективности был изготовлен ряд образцов необрастающих красок на одной и той же основе, но с применением одинакового количества (до 35 об. %) различных мышьякорганических соединений. Кроме того, соединения мышьяка исследовались в составе ранее разработанных красок, токсичная часть которых включала окись цинка и органические яды, карбонат меди или закись меди.

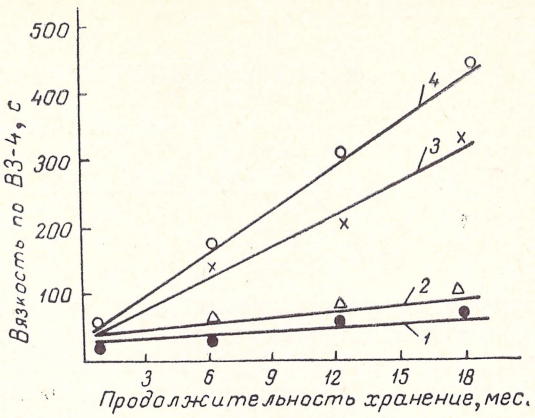
Испытания проводились в лабораторных условиях путем определения биоактивности препаратов по принятой методике на науплисах, дафниях, Artemia Salina и на бактериях [13]. Стендовые испытания систем покрытий велись в Черном море. В последнем случае краски наносились на стальные образцы 250×350 мм и на стеклянные пластины 50×100 мм. Сталь окрашивали по схеме, включающей грунт, антикоррозионную и испытуемую необрастающую краску, на стекло наносили только необрастающую краску. Осмотр производился через 4, 12, 16 и 24 мес. Оценка состояния производилась по 5-балльной системе (5 — полное отсутствие обрастания, 4 — обрастание на 5% поверхности, 3 — обрастание до 20% поверхности, 2 — обрастание до 50% поверхности, 1 — сплошное обрастание).

Перечень использованных соединений и результаты исследований представлены в таблице.

Результаты стендовых испытаний покрытий с мышьякорганическими соединениями

Препарат	Оценка (баллы) при экспозиции в море через			
	4 мес	1 год	16 мес	2 года
5,10-Дигидро-10-фторфенарсазин	5	4	4	3
Трифенарсазинхлорид	5	5	4	3
10-Хлорфеноксарсин	5	5	5	5*
10-Фторфеноксарсин	5	5	5	5*
Бис-5,10-дигидрофенарсазиноксид (технический продукт)	4	2**	—	—
Бис-(10-феноксарсинил)-оксид	5	5	5	4
Трис-(10-феноксарсинил)-амин	5	5	5	4
10-N-фталимидилфеноксарсин	5	5	5	3
Бис-(10-феноксарсинил)-сульфат	5	5	5	3
Бис-(10-феноксарсинил)-сульфид	5	5	5	3

* Испытания продолжаются 36 мес.
** Снят с испытания.



Изменение вязкости краски при введении в ее состав различных мышьякорганических ядов:
1 — 10-хлорфеноксарсин; *2* — *бис*(10-феноксарсинил)оксид; *3* — *бис*(10-феноксарсинил)сульфид; *4* — 10-фторфеноксарсин.

Проведенными лабораторными и стендовыми исследованиями было установлено, что высокими защитными свойствами от растительных и животных организмов обладают производные феноксарсинов, в особенности 10-хлорфеноксарсин, *бис*-(10-феноксарсинил)-оксид, *бис*-(10-феноксарсинил)-сульфид или 10-фторфеноксарсин, защищенный авторским свидетельством [14], а также амидопроизводные, например *трис*-(10-феноксарсинил)-амин или сложные эфиры гетероциклических соединений мышьяка, например *бис*-(10-феноксарсинил)-сульфат [15].

Получение производных феноксарсина легко может быть осуществлено в промышленных условиях и не требует для синтеза дефицитных исходных продуктов. Например, 10-хлорфеноксарсин получают нагреванием до 150—200 °С смеси дифенилового эфира с треххлористым мышьяком в присутствии катализатора — треххлористого алюминия [16] или другими несложными методами [17].

Весьма существенным является вопрос стабильности необрастающих красок при их длительном хранении: некоторые мышьякорганические соединения способствуют загустеванию красок, что сильно ограничивает их область применения. Длительные испытания на стабильность дали возможность установить, что производные феноксарсина не оказывают влияния на загустевание красок (см. рисунок).

По своей токсичности для людей хлорфеноксарсин и его производные не превышают токсичности широко применяемых в настоящее время в необрастающих красках мышьякорганических соединений. По технологии изготовления, доступности сырья, стоимости продукции, биологической активности по отношению к самым различным животным и растительным обрастателям хлорфеноксарсины и его производные имеют значительные преимущества по сравнению с применявшимися ранее мышьякорганическими соединениями.

Разработаны рецептуры красок с применением производных феноксарсина, обеспечивающие защиту от обрастания не менее 2 лет. Опытно-промышленная партия будет выпущена под маркой ХВ-518 в ближайшее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морское обрастание и борьба с ним (сборник статей). Пер. с англ. М., Воениздат, 1957, 501 с.
2. Parr M. Защита судов от обрастания и коррозии. Пер. с нем. Л., Судпромгиз, 1960, 425 с.
3. Adamson N. E. Paint Manuf. Assoc., 1922, № 156, p. 15—16.
4. Harris J. E. Antifouling Investigation, 1943, № 67, p. 82.
5. Англ. пат. 1008857, 1965.
6. Пат. США 3041188, 1962.
7. Япон. пат. 10771, 1959.
8. Япон. пат. 9732, 1957.
9. Япон. пат. 100992, 1958.
10. Англ. пат. 1008857, 1965.
11. Япон. пат. 17648, 1965.
12. Voeglin C. Physiol. Rev., 1925, № 5, p. 63.
13. Долгопольская М. А. и др. В кн.: Биология моря (Киев), 1970, вып. 8, с. 52—60.
14. Камай Г. Х. и др. Авт. свид. 248121. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1969, № 23, с. 52.
15. Гуревич Е. С. и др. Авт. свид. 405925. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1973, № 45, с. 103.
16. Lewis W. J. Am. Chem. Soc., 1921, № 43, p. 891.
17. Пат. США 3532727, 1970.

УДК 620.197.6+620.199

Асимметрия электроосмотического переноса через полимерные пленки

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД, В. Н. БУРЬЯНЕНКО, К. А. ЖИГАЛОВА
(ИФХ АН СССР)

При изучении электроосмотического переноса через полимерные пленки нами был обнаружен эффект асимметрии [1, 2], заключающийся в различной скорости электроосмотическокго переноса жидкости в направлении лицевой и обратной сторон полимерных пленок. Так как все изученные нами пленки обладали отрицательным зарядом, то, соответственно, и перенос жидкости через эти пленки наблюдался в направлении отрицательного полюса.

Большие значения электроосмотического переноса отмечались в случае, когда отрицательный полюс источника тока находился со стороны той части пленки, которая была обращена к подложке (см. таблицу). Если отрицательный полюс находился с верхней (лицевой) стороны пленки, перенос либо значительно уменьшался, либо практически вовсе не наблюдался. Было сделано предположение, что это явление связано со структурой исследуемых пленок и условиями их формирования.

Неоднородные структуры могут быть обусловлены процессом испарения растворителя при высыхании пленки на подложке. При испарении растворителя сторона пленки, обращенная к подложке, имеет менее плотную структуру, чем лицевая. При отрыве пленки от подложки (стекло, металл, развитая подложка — фосфатированный металл) эффект асимметрии электроосмотического переноса исчезал. Очевидно, эффект асимметрии связан с формированием непосредственно на подложке тонкого ориентированного слоя, который при удалении пленки с подложки обычно нарушается.

Для проверки высказанного предположения нами было исследовано влияние подложки на процесс формирования пленки с анизотропной структурой. Было установлено, что при **свободном** формировании пленок на ртути явления асимметрии переноса, связанного с предполагаемым различием в структуре пленок, не наблюдалось. Действительно, в работе [3, с. 341] показано, что при свободном формировании пленок на ртути получаются изотропные пленки, не обладающие двойным лучепреломлением. Если же пленку закрепить на стеклянной подложке (на которую была налита ртуть), то испарение растворителя происходит лишь с верхней стороны пленки, в связи с чем нижняя сторона приобретает более рыхлую структуру, чем верхняя, т. е. наблюдается анизотропия структуры.

Достоверность выдвигаемого предположения о том, что асимметрия переноса обусловлена структурой изучаемых пленок, подтверждается данными исследований структуры полимерных пленок методом оптической микроскопии. Изучение структуры верхнего (лицевого) и нижнего (граничащего с подложкой) слоя пленок, сформированных на различных подложках, показало, что действительно нижний и верхний слои имеют разную структуру. При отрыве от подложки наблюдалось нарушение нижнего пограничного слоя; остатки этого тонкого рыхлого слоя можно было обнаружить на подложке. При формировании пленки лака на ртути (в ориентированном состоянии) этот подслой сохранялся и имел более рыхлую структуру, чем плотный верхний, граничащий с воздухом слой (микрофотографии не приводятся). Наши результаты находятся в соответствии с другими работами по полимерам, рассматривающими процесс формирования полимерных пленок на подложке [3—6]. В частности, было показано [5], что нижний слой пленки лака, соприкасающийся с подложкой, характеризуется плоскостноориентированной рыхлой структурой.

Следовательно, асимметрия электроосмотического переноса связана со структурой исследуемых пленок и зависит от условий ее формирования.

Подобная асимметрия в зависимости от положения полимерной мембраны относительно полюсов источника тока может быть обусловлена различными условиями для движения жидкости через мембрану с разной структурой верхнего и нижнего слоя. Асимметрия переноса проявляется лишь в том случае, когда длина нижнего слоя (тонкого, рыхлого со стороны подложки) не достигает своего критического значения, при котором вообще может наблюдаться электроосмотический перенос [7, 8].

Полученные данные (см. таблицу) показывают, что существенное изменение переноса при модифи-

Электроосмотический перенос раствора через пигментированные и непигментированные пленки

Материал	Толщина покрытия, мкм	Электроосмотический перенос жидкости, см³/ч											
		ФЛ-02				ЭП-075				ХПВХ			
		+В Н−	−В Н+	Асимметрия переноса		+В Н−	−В Н+	Асимметрия переноса		+В Н−	−В Н+	Асимметрия переноса	
Исходный лак	40	0,03	0,007	4,3		0,012	Переноса нет	—		0,012	Переноса нет	—	
То же+тальк	40	0,024	0,006	4		0,018	0,0024	7,5		0,014	0,0012	11,6	
Цинкхроматный грунт	40	0,042	0,006	7		0,024	0,0024	10		0,036	0,0018	20	

Примечания. 1. Свободные пленки получены на папиросной бумаге. 2. Ток 100 мкА. 3. В—верхняя сторона пленки, Н—нижняя.

кации пленкообразующих различными пигментами наблюдалось лишь в том случае, когда отрицательный полюс источника тока находился со стороны подложки, т. е. электроосмотический перенос развивался со стороны плотного лицевого слоя, реагирующего в значительной степени на введение различных составляющих в исходное пленкообразующее. В случае, когда отрицательный полюс находился с противоположной стороны, т. е. перенос развивался со стороны тонкого рыхлого слоя, величина переноса резко снижалась и модификация пигментами исходного пленкообразующего мало отражалась на его величине.

Асимметрия электроосмотического переноса может быть также частично связана с поляризацией двухслойного диэлектрика постоянным током и возможностью накопления в диэлектрике на границе раздела слоев объемного заряда [9, с. 11; 10, с. 85; 11]. Так как в нашем случае диэлектрическая проницаемость рыхлого тонкого слоя больше, чем верхнего плотного, то при наложении внешнего поля (отрицательный полюс источника тока находится со стороны лицевого слоя) в пределах тонкого рыхлого слоя может накапливаться нескомпенсированный объемный положительный заряд, который будет препятствовать прохождению катионов. При изменении полярности поля на границе раздела двух слоев может накапливаться отрицательный заряд, который не препятствует прохождению катионов.

Асимметрия электроосмотического переноса растворов может иметь существенное значение для подвода агрессивной среды и отвода продуктов коррозии, облегчая или затрудняя тем самым развитие коррозионных процессов под лакокрасочной пленкой покрытия.

Это явление представляет не только самостоятельный научный интерес, но и имеет большое практическое значение, в особенности для электрохимической защиты, которая, судя по результатам наших исследований, будет способствовать переносу электролита к металлу защищаемой конструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурьяненко В. Н. Автореферат диссертации. ИФХ АН СССР, 1972.
2. Розенфельд И. Л., Бурьяненко В. Н., Жигалова К. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 3, с. 30—31.
3. Козлов П. В., Брагинский Г. Н. Химия и технология полимерных пленок. М., «Искусство», 1965. 624 с.
4. Козлов П. В., Корастылев В. Н. ЖФХ, 1957, т. 31, с. 653—658.
5. Зубов П. И., Киселев М. Р., Сухарева Л. А. ДАН СССР, 1967, т. 176, № 2, с. 336—339.
6. Сухарева Л. А. Докторская диссертация. ИФХ АН СССР, 1969.
7. Григоров О. Н., Лейбович Г. Коллоид. ж., 1950, т. 12, вып. 3, с. 175—179.
8. Тихомолова К. П. Автореферат диссертации. ЛГУ, 1954.
9. Сканави Г. Н. Физика диэлектрика. М., Госиздат технo-теоретической литературы. 1949. 499 с.
10. Поливанов К. М. Физические основы электротехники. М., Госэнергоиздат, 1956. 548 с.
11. Койков С. Н. Физика диэлектриков. Л., «Энергия», 1967. 341 с.

УДК (047)667.636.436:678.664

Полиуретановые лаки для синтетической кожи

Г. А. МАЗУРОВА, В. А. ЯМСКИЙ, Р. С. СЕРАЯ
(ГИПИ ЛКП)

История возникновения полиуретановых лаков для кожи относится к началу 50-х годов, когда возрастающий спрос к качеству выпускаемой синтетической кожи послужил предпосылкой для бурного развития производства лакокрасочных материалов для отделки верхнего слоя кожи.

В настоящее время больших успехов в области разработок полиуретановых лаков для кожи добились такие зарубежные фирмы, как Du Pont в США, Glänzstoff в ФРГ и Kurashiki Rayon в Японии.

В качестве связующих для лаков разрабатывались однокомпонентные и двухкомпонентные полиуретаны.

Однокомпонентные полиуретаны. Хорошие физико-механические свойства термопластичных полиуретанов позволили использовать их непосредственно для приготовления лаков в различной гамме растворителей. Такие полимеры [1] не содержат в цепи макромолекулы свободных изоцианатных групп и формирование покрытий (Пк) на их основе происходит за счет испарения растворителей. Так, на лицевую сторону натуральной или синтетической кожи можно наносить [2] Пк, представляющее собой термопластичный полиуретан, полученный на основе полиэфируретана в бутилацетате. Полиэфируретан был получен взаимодействием сложного полиэфира толуилендиизоцианата, полиэтанолакрилата и пироксилина; для улучшения розлива добавлялось силиконовое масло.

С целью придания лаковому Пк высокой гидрофильности были созданы полиэфируретаны [3] на основе сложного полиэфира и толуилендиизоцианата с добавкой полиэфира, синтезированного реакцией поликонденсации N-алкилдиэтаноламина с дикарбоновыми кислотами.

Ускорение высыхания лакового Пк может быть достигнуто за счет использования в качестве связующего продукта взаимодействия полиизоцианурата с алифатическими гликолями [4]. Для улучшения таких важных показателей, как глянец, эластичность, стойкость к многократным изгибам, целесообразно к лаковому полиэфируретану добавлять от 5 до 25% (в расчете на основу лака) сополимера акрилонитрила с винилацетатом [5].

Другим направлением для получения однокомпонентных лаков было использование изоцианатсодержащих полимеров со свободными NCO-группами, формирование Пк на основе которых происходило за счет взаимодействия свободных изоцианатных групп с влагой воздуха [6, 7].

Полиуретановые преполимеры с концевыми изоцианатными группами получали взаимодействием толуилендиизоцианата с полигидроксилсодержащими соединениями (мол. вес. 800—3000), в состав которых входит от 20 до 60% касторового масла [8]. Растворителями служили бензол, толуол, ксилол или их смесь.

Полиуретановые связующие для однокомпонентных лаков, как правило, содержат от 1 до 8% NCO-групп [9, 10] и отверждаются при влажности воздуха не ниже 20% [11]. Скорость высыхания подобного типа полиуретановых лаков может быть увеличена добавкой 10—90% нитроцеллюлозы.

Описывается [12] получение быстросохнущего однокомпонентного полиуретана, не содержащего свободных изоцианатных групп, на основе толуилендиизоцианата, полиоксипропиленового эфира, глицерина и соевого масла, который высыхает до отсутствия «отлипа» в течение 2 мин за счет реакции двойных связей масла в присутствии нафтената кобальта. Аналогичный способ описан и в канадском патенте [13].

Полиуретановый лак [14] с высокой прочностью на разрыв (124 кгс/см²) и удлинением при разрыве (399%) был получен взаимодействием полиизоцианурата с линейным сложным полиэфиром — полиэтиленгликольадипинатом (гидроксильное число 7% при соотношении не более NCO : OH = 1,5). Лак, нанесенный на стекло из раствора в метилэтиленгликольацетате, высыхает при 20 °С и относительной влажности 50—60% в течение 15 ч.

Отдельно следует сказать об относительно новых полиуретановых латексных материалах, которые в какой-то мере можно отнести к однокомпонентным лакокрасочным материалам. Латексы — дисперсии в воде полиуретанов высокого молекулярного веса с малым размером частиц готовят на основе полиизоцианатов и гликолей, содержащих аминогруппы. Такие полиуретаны имеют большое число ионогенных групп, растворяются в полярных растворителях, а при добавлении воды к раствору полимера дают чистые, устойчивые дисперсии. После удаления дистилляцией растворителя могут быть получены водные дисперсии без специального введения каких-либо эмульгаторов. В зависимости от химического характера связей макромолекулы полиуретана с солеобразующей группой полиуретановые латексы подразделяют на катионные и анионные. Катионные латексы обладают повышенными вязкостью, поверхностным натяжением и более пригодны для лаковых Пк для кожи [15, 16].

Двухкомпонентные полиуретаны. Важным свойством двухкомпонентных лаков являются их высокие глянец, декоративные свойства, стойкость к истиранию. К недостаткам следует отнести невысокую жизнеспособность и необходимость предварительного приготовления его перед применением.

Почти все двухкомпонентные лаковые системы традиционно состоят из двух компонентов — гидроксилсодержащего соединения и полиизоцианатного отвердителя [17, 18]. В большинстве случаев соотношение реагентов соответствует отношению групп NCO : OH = 1.

Таким путем [19] был получен, например, двухкомпонентный лак для кожи на основе полиизоцианата и смеси полиолов (полиоксипропилена, ксилита или сорбита).

Лаковая композиция для кожи с высокой эластичностью, водо- и химстойкостью была приготовлена смешением 30—50% инден-кумароновой смолы с 70—45% «преполимера КТ» с использованием в качестве катализатора триэтилендиамина [20]. «Преполимер КТ» представляет собой продукт взаимодействия переэтерифицированного глицерином касторового масла с 2,4-толуилендиизоцианатом.

В последнее время обращает на себя внимание использование акриловых гидроксилсодержащих смол для получения лаков в сочетании их с изоцианатсодержащими преполимерами. Так, например, кожу из литого полихлорвинила покрывают полиуретановой композицией, полученной смешением полиоксиалкилакрилата, метилметакрилата, винилового мономера, полиола и толуилендиизоцианата [21].

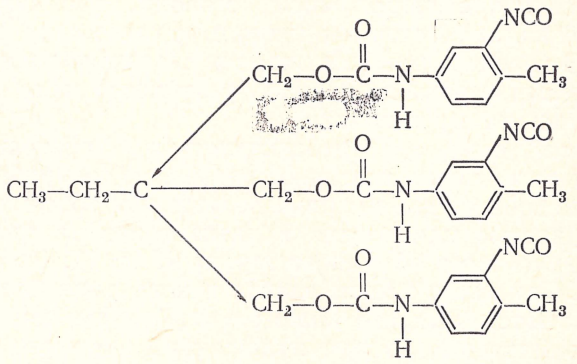
Полиуретановый двухкомпонентный лак, дающий Пк с высокой эластичностью и стойкостью к истиранию [22], синтезируют путем введения гидроксилсодержащих компонентов в сополимер на основе акриловых эфиров и виниловых соединений с последующим отверждением полиизоцианатсодержащим преполимером.

Высококачественную отделку бумаги, кожи и других материалов обеспечивает лаковая композиция из полиуретана с концевыми гидроксильными группами и «Десмодюра L». Гидроксилсодержащий полиуретан синтезируют взаимодействием полиэтиленадипината с 2,4-толуилендиизоцианатом [23].

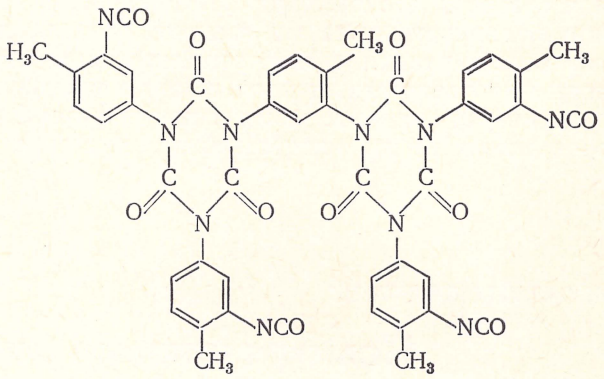
В качестве гидроксилсодержащих полимеров для лаков, отверждаемых полиизоцианураторм [24] или 4,4′-дифенилметандиизоцианатом [25], предлагается также использовать оксиэпоксисоединения или октаметилциклотетрасилазан. Применение этих лаков для отделки каучуковых изделий, бумаги, дерева и кожи дает высокоэластичное защитное Пк. Использование в качестве гидроксилсодержащих компонентов простых полиэфиров [26, 27] также обеспечивает получение очень высокоэластичных лаковых покрытий для кожи.

Полиизоцианаты. В качестве изоцианатсодержащих соединений для получения одно- и двухкомпонентных лаков для кожи используется широкий ассортимент разработанных и выпускаемых промышленностью ди- и полиизоцианатов. В большинстве описанных патентов для получения лаков находит применение 2,4-толуилендиизоцианат; однако в силу своей летучести и ядовитости использование его возможно только для производства однокомпонентных полиуретановых материалов.

Значительно менее токсичными являются продукт взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с триметилолпропаном [23, 28] «Десмодюр L» (Bayer)

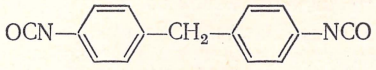


и продукт циклической полимеризации 2,4-толуилендиизоцианата — полиизоцианурат «Десмодюр IL» (Bayer) и «Супросек 3240» [28, 24, 4] (ICI).

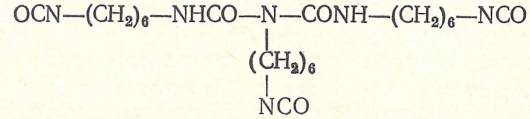


Указанные продукты выпускаются в виде 40—50%-ных растворов в бутилацетате с содержанием свободного мономера от 0,5 до 5%.

Применение полиизоцианурата в лаках для кожи обеспечивает значительную скорость высыхания. Менее летучим по сравнению с 2,4-толуилендиизоцианатом является 4,4′-дифенилметандиизоцианат, который используется в двухкомпонентных лаках в качестве отвердителя [25]



Заметным недостатком описанных лаков для кожи является их склонность к пожелтению. Несмотря на то, что известны различные способы получения светостойких полиуретановых Пк, практически нет сведений о получении светостойких лаков для кожи. Можно полагать, что использование гексаметилендиизоцианата и 4,4′-дициклогексилметандиизоцианата [29] при правильном выборе гидроксилсодержащего полимера обеспечит получение высококачественных и светостойких лаков для кожи. Вышесказанное может быть также отнесено и к биуретовому производному гексаметилендиизоцианата, выпускаемому фирмой Bayer под товарным названием «Десмодюр N»



Использование «Десмодюр N» дает возможность производить светостойкие и малотоксичные лаки и эмали и, по-видимому, он может также с успехом применяться при разработке светостойких лаков для кожи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3298856, 1967.
2. Пат. ФРГ 1087563, 1960.
3. Полинский С. Л. и др. Авт. свид. 156676. «Бюллетень изобретений и товарных знаков», 1963, № 16, с. 51.
4. Пат. США 3580881, 1971.
5. Фрейдгейм К. И. и др. Авт. свид. 240662. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1969, № 31, с. 175.
6. Пат. ФРГ 1445204, 1969.
7. Англ. пат. 1031917, 1968.
8. Япон. пат. 46-3398, 1971.
9. Фр. пат. 2022204, 1971.
10. Япон. пат. 22224, 1970.
11. Revu Technologique industrie cuir, 1972, v. 64, № 8, p. 238—244.
12. Пат. США 3177167, 1965.
13. Канад. пат. 686670, 1965.
14. Пат. ФРГ 1300692, 1969.
15. Deutsche Farben-Z., 1967, Bd. 21, № 7, S. 368—370.
16. Пат. США 3374051, 1968.
17. J. Paint Technol., 1972, v. 11, № 57, p. 75—83.
18. Пат. США 2625535, 1953.
19. Фр. пат. 1409784, 1965.
20. Самохина Т. М. и др. Авт. свид. 291930. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1971, № 4, с. 72.
21. Япон. пат. 20155, 1971.
22. Пат. США 3549583, 1970.
23. Япон. пат. 18349, 1972.
24. Англ пат. 1041806, 1966.
25. Фр. пат. 1346317, 1965.
26. Пат. США 3523100, 1970.
27. Пат. ФРГ 2121191, 1970.
28. Paint Manuf., 1968, v. 38, № 12, p. 33—38.
29. Пат. США 2642943, 1954.

«НЕДЕЛЯ КОРРОЗИИ»

14—19 октября 1974 г. в Будапеште Европейской федерацией по коррозии проводится конференция («Неделя коррозии»), посвященная теоретическим и практическим аспектам противокоррозионной защиты металлов. Будут работать следующие секции:

— Органические покрытия (на основе лакокрасочных материалов и пластмасс, способы нанесения, методы контроля, выбор материала, подготовка поверхности).

— Металлизированные покрытия (гальванические покрытия и их технология, свойства покрытий, напыление металлов, гальванизация, методы контроля).

— Неорганические покрытия (хроматирование, фосфатирование и т. д.).

— Ингибиторы (ингибиторы коррозии, механизм ингибирования, материалы для временной защиты).

— Другие проблемы коррозии (катодная защита, процессы коррозии, общие методы контроля, теоретические проблемы высокотемпературной коррозии).

В работе конгресса примут участие наиболее крупные специалисты в области защиты от коррозии: Д. Беренс (ФРГ), Дж. Б. Коттон (Англия), И. Эппельбойн (Франция), Х. Фишер (ФРГ), Л. Кисс (Венгрия), У. Машу (Австрия), И. Л. Розенфельд (СССР), К. Швабе (ГДР), И. Л. Толбот (Франция), Г. Трабанелли (Италия).

Будет заслушано 10 пленарных докладов и 115—120 докладов на секциях по указанным выше проблемам.

Оргкомитет рад пригласить всех заинтересованных специалистов посетить «Неделю коррозии».

По всем вопросам можно обращаться в секретариат по адресу:
Scientific Society of Mechanical Engineers 1372 Budapest, P.O.B. 451
Telex: 225792 mteszh.

Радиационная химия и технология

УДК 667.661.92:66.095.268

Радиационно-химическая установка с ускорителем типа «Электрон-III» для отверждения лакокрасочных покрытий

В. Е. ПОСПЕЛОВ, В. И. ТРОЕНКО, В. П. КОРЯГИН, Ю. Д. КОЗЛОВ, М. П. СВИНЬИН

(НПО «Лакокраспокрытие»; филиал НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Обнинск; НИИ электрофизической аппаратуры)

Как было показано в ряде работ [1—3], радиационное отверждение лакокрасочных материалов с помощью ускоренных электронов открывает новые возможности в технологии лакокрасочных покрытий. Однако широкому развитию метода препятствует отсутствие радиационно-химических установок, предназначенных для этой цели. Для проведения научно-исследовательских работ и с целью более глубокого изучения технологических возможностей метода разработана, изготовлена и пущена в эксплуатацию полупромышленная радиационно-химическая установка с ускорителем «Электрон-III» в местной биологической защите.

В установке может быть осуществлено радиационное отверждение различных лакокрасочных материалов на поверхности плоских изделий из металла, древесины, пластмассы и др. путем их облучения быстрыми электронами.

Схема установки представлена на рисунке. Технологические аппараты — лабораторная лаконаливочная машина с подогревом лакокрасочного материала *1*, подающий рольганг *6*, пластинчатый конвейер *7* с защитными экранами *8*, приемный рольганг *11* представляют собой единую систему, обеспечивающую нанесение материала, подачу изделий на транспортирующий конвейер, перемещение окрашенных изделий под развернутым пучком ускоренных электронов и прием изделий с отвержденным покрытием. В связи с тем, что радиационное отверждение большинства лакокрасочных материалов ингибируется кислородом воздуха, предусмотрено помещение облучаемых изделий в специальные кассеты *5*, заполняемые инертным газом (*2—4*). При облучении изделий без помещения их в кассеты инертный газ можно подавать непосредственно в зону облучения по специальным трубопроводам.

Ускоритель «Электрон-III» *13* генерирует и обеспечивает развертку и вывод пучка быстрых электронов через выходное окно *9*, выполненное из алюминиевой или титановой фольги толщиной 50 мкм.

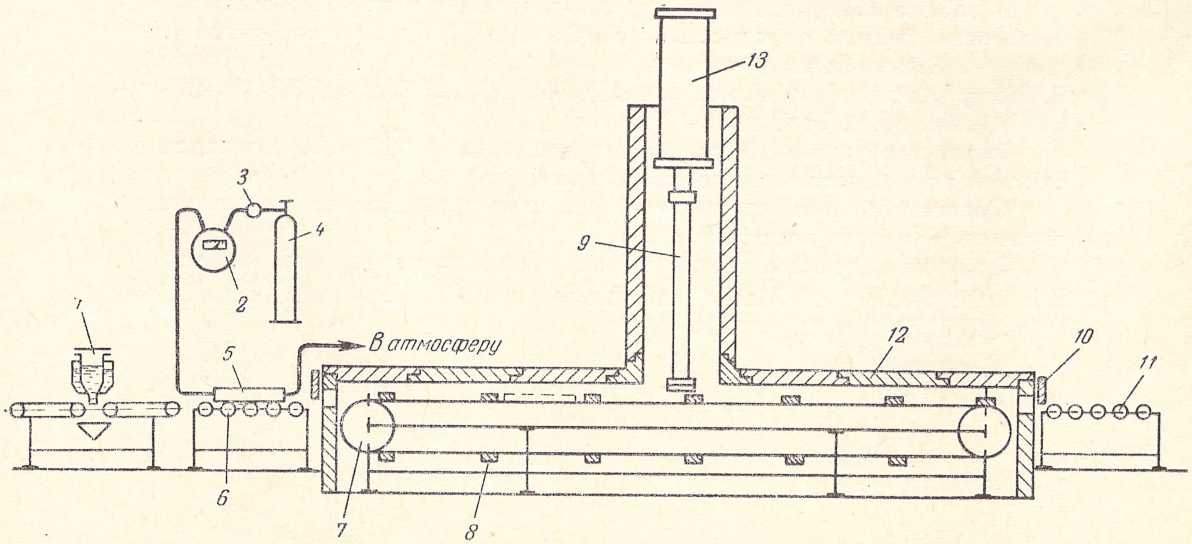


Схема радиационно-химической установки с ускорителем «Электрон-III» для отверждения лакокрасочных покрытий: *1* — лаконаливочная машина; *2—4* — оборудование для заполнения кассет инертным газом; *5* — кассеты; *6*, *11* — рольганги; *7* — конвейер; *8*, *10* — экраны; *9* — окно; *12* — система биологической защиты; *13* — ускоритель.

Ускоритель и конвейер заключены в местную биологическую защиту, выполненную из свинца и стали. Биологическая защита представляет собой разборную конструкцию из отдельных блоков *12* массой не более 3 т и служит для полного поглощения вторичного тормозного излучения. Блоки легко собираются и разбираются с помощью грузоподъемного устройства, что обеспечивает свободный доступ к узлам установки в процессе ремонта.

Подача образцов на облучение и приемка облученных образцов происходит через специальные окна в биологической защите, которые в случае превышения уровня радиации в этих местах выше нормы перед включением ускорителя закрываются защитными стальными экранами *10*. Пластинчатый конвейер *7* снабжен реверсивным устройством, автоматически переключающим направление движения. Контроль за движением конвейера и переключением направления его движения осуществляется посредством дистанционной сигнализации на пульте управления установки. Скорость конвейера может меняться от 0,3 до 20 м/мин.

Конструкция установки такова, что позволяет изменять расстояние от окна для выхода ускоренных электронов до облучаемых образцов в пределах 150—350 мм. Имеется система дозиметрического контроля, блокировок и сигнализации. В случае превышения уровня радиации в помещении выше предельно допустимого происходит аварийное отключение ускорителя, благодаря чему полностью предотвращается возможность облучения персонала.

Ускоритель «Электрон-III» имеет следующие основные технологические характеристики: энергия электронов до 700 кэВ, ток пучка ускоренных электронов 0—10 мА, размер окна 1100×40 мм, максимальная потребляемая мощность (от сети 3×380В) 20 кВт. Стабильность энергии быстрых электронов во время облучения поддерживается с точностью ±5%. На установке можно проводить отверждение лакокрасочных покрытий на листовых (щитовых) изделиях размером до 1500×1000×50 мм.

В связи с тем, что конвейер конструктивно не связан с биологической защитой, можно в случае необходимости провести замену его без существенной переделки защиты. При замене конвейера на лентопротяжный механизм можно проводить радиационное отверждение покрытий на рулонных материалах, например металлической ленте шириной до 1000 мм. Описанная установка позволяет проводить радиационное отверждение лакокрасочных покрытий в широком диапазоне мощностей доз (путем варьирования технологических параметров ускорителя и изменения расстояния от окна до образцов) и интегральных доз (за счет изменения скорости и направления перемещения образцов при различных мощностях дозы).

Исследование радиационного отверждения покрытий толщиной до 600 мкм на основе ненасыщенных полиэфирных смол показало, что в результате облучения ускоренными электронами образуются пленки с большой степенью сшивки и высокой твердостью. Для измерения поглощенной дозы применяли метод химической дозиметрии с использованием пленок триацетатцеллюлозы [4, с. 60]. Было установлено, что интегральная доза, необходимая для радиационного отверждения покрытий на основе ненасыщенных полиэфирных смол, зависит от природы лакокрасочной композиции и составляет 5—15 Мрад, что соответствует скорости отверждения 1,5—4 м/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Троенко В. И., Поспелов В. Е. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 5, с. 80—84.
2. Ширяева Г. В. и др. В кн.: Разработка и практическое применение электронных ускорителей. Тезисы докладов Всесоюзной конференции. Томск, Изд. Томского университета, 1972, с. 146.
3. Китаев А. Д., Караськов Г. И., Ширяева Г. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 6, с. 46—48.
4. Пьянков Г. Н. и др. Радиационная модификация полимерных материалов. Киев, «Техника», 1969.

УДК 667.61:678.643'42'5:66.018.86

Влияние радиации на некоторые эпоксидные покрытия

В. Г. ШИГОРИН, Б. Н. ЕГОРОВ, Л. Г. ШОДЭ, М. Ф. СОРОКИН, Л. А. ПОЛУЭКТОВА, Л. А. СИНИЦА, Л. С. БОЙЦОВА

(МХТИ им. Д. И. Менделеева)

Одним из путей повышения радиационной стойкости эпоксидных смол является модификация и отверждение их ароматическими соединениями [1]. В связи с этим было проведено исследование действия радиации на покрытия (табл. 1), полученные из эпоксидных смол различного типа [2] и отвердителей на основе пиромеллитового диангидрида [2, 3].

Облучение приведенных в табл. 1 покрытий (Пк) производили кобальтовым источником с интенсивностью ~380 рад/с. Из рис. 1 видно, что на начальной стадии облучения лака на основе эпоксидно-анилиновой смолы, модифицированной дианом (вар. 1, 2), происходит дополнительное структурирование, по-видимому, в результате повышения степени отверждения под действием энергии радиации.

Таблица 1

Вариант покрытия	Пленкообразующее	Отвердитель	Содержание отвердителя, %	Режим отверждения	
				Температура, °С	Продолжительность, ч
1	Лак на основе эпоксидно-анилиновой смолы, модифицированной дианом (50%-ный раствор в бутилацетате)	Полиэфир на основе фенилглицидилового эфира (ФГЭ), резорцина и пиромеллитового диангидрида (ПМДА)	37,5	1 слой:	
				20	4
				110	4
				2 слой и последующие:	
				20	4
				110	8
2	То же	Полиэфир на основе ФГЭ, диана и ПМДА	49	То же	То же
3	Эпоксидная смола Э-44 (эмаль ЭП-574)	То же	47	»	»
4	То же	Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	6	Каждый слой 20	24
5	Эпоксидная эмаль ЭП-569	Полиэфир на основе ФГЭ, диана и ПМДА с добавкой 1-диметиламино-2-окси-3-феноксипропана (ДМАОФП)	28,3	1 слой:	
				20	4
				50	4
				2 слой и последующие:	
				20	4
			1,2	50	8
6	То же	ПЭПА	7,5	Каждый слой 20	24
7	Лак на основе сополимера глицидилметакрилата (ГМА) со стиролом	Полиэфир на основе ФГЭ, резорцина и ПМДА	33,8	1 слой:	
				20	4
				110	4
				2 слой и последующие:	
				20	4
				110	8

Примечания. 1. Количество наносимых слоев определялось достижением толщины покрытия 200 мкм. 2. Эпоксидные эмали ЭП-574 и ЭП-569, отвержденные ПЭПА, брали для сравнения. 3. Цифры кривых на рисунках соответствуют порядковым номерам покрытий в данной таблице.

При этом более заметно и при меньших дозах облучения процесс протекает с отвердителем, содержащим резорцин, нежели содержащим диан, вследствие меньшей исходной степени отверждения смолы в первом случае (73% при 10 Мрад по сравнению с 78% при 100 Мрад). Дальнейшее облучение до 500—1000 Мрад сопровождается небольшим и плавным снижением степени структурирования в результате начала и развития на этой стадии процессов деструкции. Еще более стабильно ведет себя при облучении лак на основе сополимера ГМА со стиролом (вар. 7).

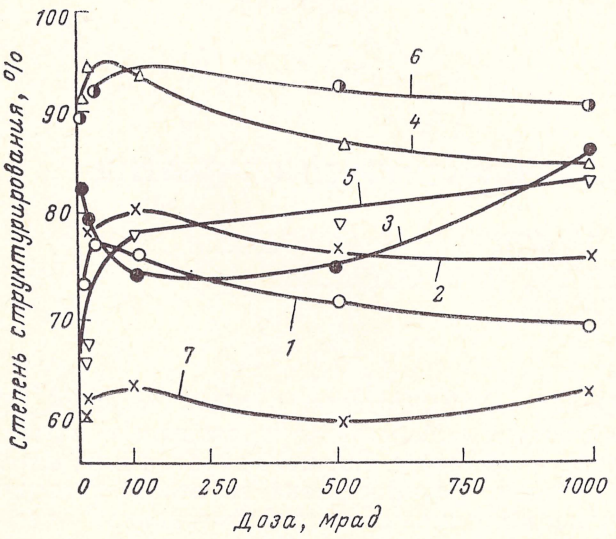


Рис. 1. Влияние гамма-облучения на степень структурирования покрытий (*1—7* см. примечание 3 к табл. 1).

Из того же рисунка видно, что максимальную исходную степень отверждения имеют Пк на основе смол Э-44 и Э-41 с ПЭПА, и степень их отверждения несколько повышается на начальной стадии облучения. При дальнейшем облучении более высокомолекулярная смола Э-44 (мол. вес 1600) деструктирует интенсивнее, чем смола Э-41 (мол. вес 950).

При использовании отвердителя на основе ФГЭ, диана и ПМДА с добавкой ДМАОФП (вар. 5) Пк имеет значительно меньшую (66%) исходную степень отверждения, однако она резко растет в процессе облучения и достигает 84% при 1000 Мрад. Пк эмалью ЭП-574 (вар. 3), имея более высокую (83%) начальную степень отверждения с ФГЭ, дианом и ПМДА, сразу же подвергается заметной деструкции, сменяющейся при 200—300 Мрад преобладающей сшивкой.

Анализ ИК спектров 1 и 2 вариантов (см. табл. 1) облученных Пк показал изменения в области 865—705 $см^{-1}$, отнесенной к С—Н связям алифатической части молекулы [5, с. 209—486]. При этом в первом случае изменения спектра наблюдаются в меньшей степени. Это можно объяснить повышенным защитным действием по отношению к алифатической части молекулы эпоксидной смолы фенильной группы резорцина по сравнению с дианом. По-видимому, в последнем случае защитное действие фенильной группы в значительной мере тратится на защиту от облучения собственных метильных групп диана.

В случае Пк эмалями ЭП-574 (вар. 3, 4) и ЭП-569 (вар. 5, 6) бо́льшие изменения в ИК спектрах в процессе облучения наблюдаются при использовании в качестве отвердителя алифатического

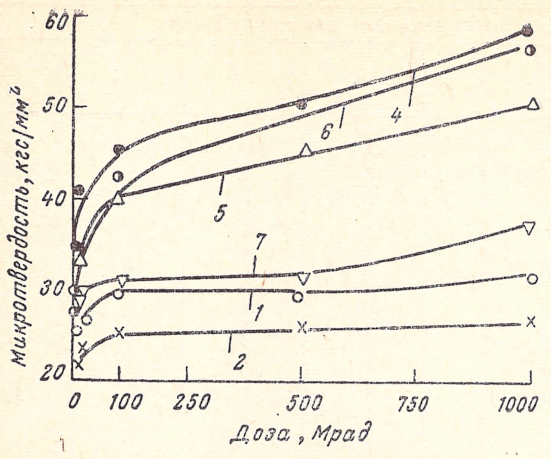


Рис. 2. Зависимость твердости покрытий от дозы гамма-облучения (*1—7* см. рис. 1).

амина (ПЭПА), нежели при отверждении их отвердителем на основе ФГЭ, диана и ПМДА, содержащим фенольные группы. При этом в случае отверждения Пк алифатическим амином под действием гамма-облучения наблюдается образование карбонильных групп (1720 $см^{-1}$) [5], двойных связей (1670, 1585 $см^{-1}$) [4, с. 180—194] в алифатической части молекулы: полоса 865 $см^{-1}$ может быть отнесена к С—Н группам в этиленовых связях. Одновременно на начальной стадии облучения имеет место доотверждение смол, проявляющееся в исчезновении полос эпоксидной группы (864—786 $см^{-1}$) [6, с. 168, 188].

В меньшей степени гамма-облучение отражается в ИК спектрах сополимера ГМА со стиролом (вар. 7), отвержденного полиэфиром на основе ФГЭ, резорцина и ПМДА, за счет значительной насыщенности молекулы фенильными группами. Здесь только при дозе 1000 Мрад наблюдается изменение в области 905—915 $см^{-1}$, относящейся к связям $—CH=CH_2$ [4]. По-видимому, на этой стадии облучения происходит радиационное окисление и дополнительная сшивка молекул по месту двойных связей.

Зависимость твердости Пк от степени их облучения (рис. 2) согласуется с уже рассмотренными результатами. Аналогично изменяются и другие физико-механические свойства Пк. В частности, более эластичные в исходном состоянии Пк на основе смол Э-44 и Э-41, отвержденных ПЭПА, сильно теряют свою способность к деформации (рис. 3) с облучением, что указывает на процессы сшивки молекул наряду с процессами деструкции. Остальные Пк более стабильно сохраняют физико-механические свойства.

За исключением Пк на основе сополимера ГМА со стиролом (3,5%), Пк имеют сравнительно невысокое водонабухание (1—1,5%) в исходном состоянии. Однако в процессе облучения Пк на основе эпоксидно-анилиновой смолы, модифицированной дианом, сохраняют низкое водонабухание более стабильно, чем другие (рис. 4). Резкое возрастание водонабухания в процессе облучения у Пк на основе сополимера ГМА со стиролом может быть следствием побочных радиационно-окислительных процессов по $—CH=CH_2$ связям (с образованием гидроксильных групп), ускоренных гидролизом боковых сложноэфирных связей.

Таким образом, Пк лаком на основе эпоксидно-анилиновой смолы, модифицированной дианом и отвержденной полиэфиром на основе фенилглицидилового эфира и пиромеллитового диангидрида с резорцином или дианом, а также Пк лаком на основе сополимера глицидилметакрилата со стиролом, отвержденного тем же полиэфиром, более стабильны в условиях гамма-облучения, чем Пк эмалями на основе эпоксидных смол Э-44 и Э-41, особенно отвержденные алифатическими аминами. Свойства последних, хотя и отличаются в исходном состоянии (в частности за счет пигментирования), однако менее стабильны в процессе гамма-облучения.

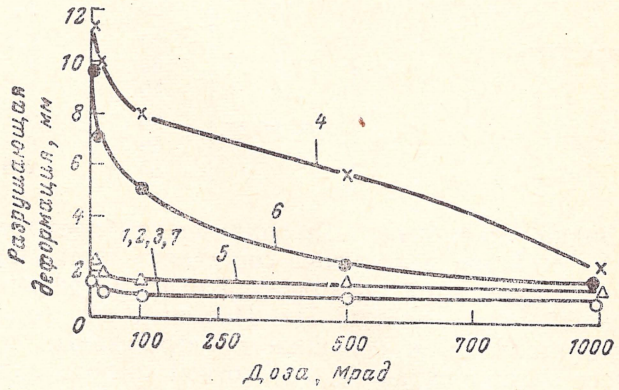


Рис. 3. Зависимость прочности покрытий от дозы гамма-облучения (*1—7* см. рис. 1).

Отверждение эпоксидных смол Э-44 и Э-41 упомянутыми полиэфирами (в сравнении с ПЭПА) повышает их радиационную стойкость.

Присутствие в отвердителе-полиэфире резорцина более положительно сказывается на радиационной стойкости эпоксидных смол, чем присутствие диана.

Результаты испытаний химической стойкости Пк показаны в табл. 2.

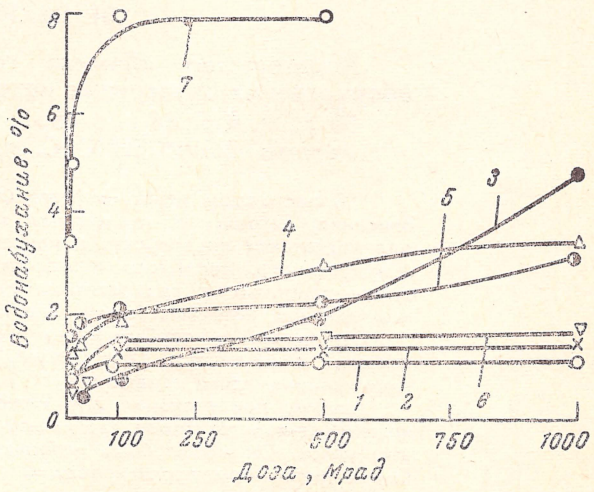


Рис. 4. Влияние гамма-облучения на водонабухание покрытий (*1—7* рис. 1).

Таблица 2

Среда	Концентрация, %	Температура, °С	Стойкость (мес.) для вариантов покрытий						
			1	2	3	4	5	6	7
Азотная кислота	10	20	>7	>7	>5	>4	>4	>2	>7
	10	60	>3	>2	0,5	3	3	1	>6
	10	80	>1	0,1	0,03	0,03	1	0,3	1
Азотная кислота	3	20	>7	>7	>5	>4	>4	>2	>6
	3	60	>6	3	5	3	3	2	3
	3	80	>1,5	1	4,5	0,2	1	2	3
Соляная кислота	15	20	>7	>7	>5	>4	>4	>2	>6
	15	60	6	2	>5	1	3	2	>5
	15	80	1,5	0,5	5	3	1,3	2	5
Серная кислота	30	20	>7	>7	>5	>4	>4	>2	>6
	30	60	2	3	5	3	3	2	5
	30	80	1	0,1	4	1	0,03	2	5
Уксусная кислота	10	20	>7	>7	>5	>4	>4	2	>6
	10	60	2	1,2	5	0,03	1	2	1,5
	10	80	1	0,1	2	0,03	0,03	0,3	0,3
Едкий натр	10	20	6,5	>7	>5	>4	>4	>2	>6
	10	60	2	1,5	5	4	3	2	>5
	10	80	1	0,1	2,5	3,5	1,3	2	>5
Вода	Дистиллат	20	>7	>7	>5	>4	3	>2	>6
		60	6	3	5	3,5	3	2	5
		80	2,5	1	5	3,5	1,3	2	1

Видно, что вариант 7 Пк оказался наиболее химически стойким; исключение составляет дистиллированная вода, что можно было ожидать по величине водонабухания данного Пк. Повышенную химическую стойкость к большинству агрессивных сред имеет Пк по 3 варианту, а в азотной кислоте, кроме того, 1 и 5 варианты. В воде более стойки покрытия 1, 3 и 5. Таким образом, применение в Пк таких пленкообразующих, как эпоксидно-анилиновая смола, модифицированная дианом, сополимер глицидилметакрилата со стиролом, а также использование в качестве отвердителей указанных выше полиэфиров позволяет, наряду с повышением радиационной стойкости, улучшить их химическую стойкость.

Покрытия на основе этих смол и отвердителей могут быть рекомендованы для защиты изделий, подвергающихся воздействию радиации и агрессивных сред, в атомной энергетике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Colichman E. L., Strong I. D. Mod. Plast., 1957, v. 35, № 2, p. 180.
2. Шодэ Л. Г., Сорокин М. Ф., Синица Л. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 3, с. 5—8.
3. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Синица Л. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 3, с. 11—14.
4. Коул А. Р. Г. В кн.: Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. Кн. I. Пер. с англ. М., «Химия», 1967. 157 с.
5. Джонс Р., Сэндорфи К. В кн.: Применение спектроскопии в химии. М., Издатинлит, 1959.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Издатинлит, 1963. 590 с.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

Издательство «Химия» готовит к выпуску в 1975 году **«Альбом оборудования окрасочных цехов».** Изд. 2-е, пер. и доп.

80 л., ц. 6 р. 64 к. в пер.

Авторы БОРИСЕНКО С. И. и др.

В настоящем альбоме (предыдущее издание вышло в 1970 г.) дается краткое описание, чертежи и техническая характеристика оборудования, предназначенного для подготовки поверхности и нанесения лакокрасочных материалов на изделия индивидуального, серийного и массового производства, а также оборудования для сушки защитных и декоративных лакокрасочных покрытий, охлаждения изделий, комплексных поточных линий. Указываются области его применения.

Отличительной особенностью оборудования, помещенного в данном альбоме, является секционность конструкций, унификация узлов и деталей, улучшенные технико-экономические показатели.

Альбом предназначен для инженеров-технологов, эксплуатационников, а также инженеров-конструкторов, занимающихся оснащением проектируемых и действующих цехов. Он может быть использован студентами вузов и техникумов при курсовом и дипломном проектировании.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА КНИГУ СЛЕДУЕТ ОФОРМЛЯТЬ В МАГАЗИНАХ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКУЮ ЛИТЕРАТУРУ.

Методы контроля, анализа и испытаний

УДК (543.257.1+535.243):678-13:667.633.263.3

Анализ сополимеров на основе винилацетата и акрилатов

Е. М. ПЕРЕПЛЕТЧИКОВА, Е. Н. ГЕТМАНЕНКО, Л. А. КУДЕЛЬКИНА, Э. В. ЛУНИЧЕВА, Л. А. ЦАРЕВА

Анализ сополимеров винилацетата (ВАц) с акрилатами связан с определением алкоксильных (акрилатная часть) и винилацетатных групп, однако в присутствии последних частично гидролизуются акрилатные звенья, что приводит к завышению содержания ВАц. Поэтому анализ сополимера проводят, определяя алкоксильные группы* по методу Цейзеля — Фибека, а ВАц рассчитывают по разности [1].

Для придания описанным сополимерам таких свойств, как негорючесть химическая стойкость, улучшенные физико-механические характеристики, разработаны тройные сополимеры, в которых основную часть составляет винилхлорид (ВХ). Для модификации некоторых свойств этих сополимеров может быть добавлен четвертый компонент — стирол (СТ) Определение ВХ в этих сополимерах не представляет трудностей: его содержание рассчитывают по хлору, найденному методом Шенигера [4] или элементного микроанализа.

Для анализа стирола в сополимерах был использован метод инфракрасной спектроскопии, разработанный ранее для определения стирола в двойных и тройных сополимерах типа стирол — метилметакрилат (акронитрил) — дивинил [5], но в методику были внесены изменения.

Метод определения ВАц в этих сополимерах основан [6] на омылении сополимера, растворенного в ацетоне, спиртовой щелочью. Однако в случае анализа сополимера описываемого состава ВХ — ВАц — БА — СТ при омылении получались завышенные результаты вследствие появления (после омыления) звеньев Na-соли акриловой кислоты, которые, если не отделить полимер от маточного раствора, также титровались. Поэтому в отличие от [5] условия омыления были видоизменены:

— температура омыления была снижена до 60 °С;

— полимер полностью высаживали из раствора добавлением соляной кислоты, отфильтровывали его, затем маточный раствор, содержащий уксусную кислоту и избыток соляной, титровали метанольной щелочью.

Хроматографический анализ маточного раствора [7, с. 158—160] показал наличие в нем только уксусной кислоты и полное отсутствие акриловой кислоты. По количеству уксусной кислоты было рассчитано содержание ВАц-звеньев, что совпало с данными, полученными потенциометрическим титрованием.

Определение ВАц проводили следующим образом. 0,5—1,0 г сополимера и 40 мл ацетона помещали в колбу Эрленмейера, соединяли ее с обратным холодильником и нагревали на водяной бане при 60 °С до растворения сополимера. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки. Затем добавляли через капельную воронку 15 мл 0,2 н. метанольной щелочи и кипятили в течение 3 мин для перевода ВАц в виниловый спирт и метиловый эфир уксусной кислоты. Для полного омыления метилового эфира уксусной кислоты через капельную воронку вводили 50 мл 50%-ного раствора метанола и нагревали смесь 30 мин. Затем в смесь добавляли 10 мл 0,25 н. HCl и нагревали еще 5 мин. Смесь охлаждали, отделяли осадок на стеклянном фильтре № 2, промывали осадок 30 мл 50%-ного водного раствора метанола. Фильтрат вместе с маточным раствором титровали в стакане емкостью 250 мл потенциометрически 0,1 н. метанольным раствором NaOH. Параллельно проводили холостой опыт.

Расчет содержания ВАц (%) вели по формуле

$$\text{ВАц} = \frac{(V_2 - V_1 - V_x) \cdot k \cdot N \cdot M \cdot 100}{a}$$

где V_1 — объем титранта, израсходованный на титрование избытка HCl, мл; V_2 — суммарный объем титранта, израсходованный на титрование уксусной кислоты и избытка HCl, мл; V_x — объем титранта, израсходованный на холостой опыт, мл; N — нормальность титранта; k — поправочный коэффициент к титру 0,1 н. раствора NaOH; M — молекулярный вес ВАц; a — навеска сополимера, г.

Содержание полистирола (ПСТ) в сополимерах определяли по ИК спектрам поглощения. Разработанная ранее методика определения полистирола по полосе 700 $см^{-1}$ [5] оказалась непригодной из-за поглощения в этой области ПВХ. Поэтому в качестве аналитической была выбрана полоса 1507 $см^{-1}$. Следует отметить, что в отличие от [5] для построения градуировочного графика готовили суспензии в KBr не одного полистирола, а смеси гомополимеров, близкой по составу к сополимеру (табл. 1).

Это связано с большим вкладом каждого компонента (и главным образом ПВАц) в общий фон поглощения в области 1400—1600 $см^{-1}$ и влиянием на результаты анализа.

Кроме того, ввиду увеличения фона поглощения с изменением концентрации компонентов, необходимо было учитывать ширину аналитической полосы, поэтому более точные результаты получались при построении градуировочного графика зависимости не оптической плотности от концентрации, а площади, огибаемой кривой поглощения, от концентрации, согласно [8, с. 190]. Площадь полосы, благодаря ее симмет-

* Для определения метоксильных групп был использован метод Цейзеля—Фибека, видоизмененный Климовой [2, с. 148], а бутоксильных — модифицированный метод [3].

Таблица 1

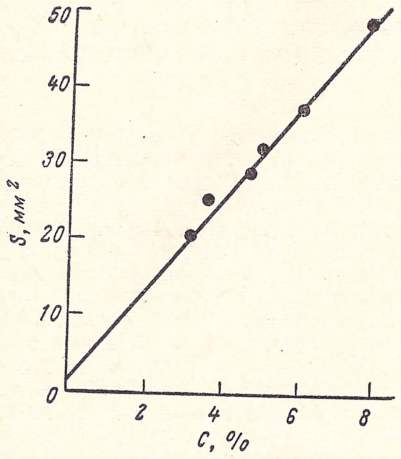
Номер образца	ПВХ		ПВАц		ПСТ		КВч
	навеска, г	с, %	навеска, г	с, %	навеска, г	с, %	навеска, г
1	0,03329	82,1	0,00592	14,7	0,00124	3,1	1,96000
2	0,03306	81,0	0,00583	14,4	0,00149	3,7	1,96000
3	0,03221	80,0	0,00612	15,2	0,00192	4,8	1,96000
4	0,03192	79,2	0,00633	15,7	0,00202	5,0	1,96000
5	0,03231	73,8	0,00850	20,1	0,00265	6,1	1,96000
6	0,03176	72,2	0,00519	13,0	0,00309	7,7	1,96000

ричности, определяли по формуле площади треугольника, вписанного в нее:

$$S = h \cdot b$$

где h — высота полосы до базисной линии; b — ширина полосы на середине высоты.

В исследуемом интервале концентраций наблюдалась линейная зависимость между площадью полосы поглощения и концентрацией ПСТ.



Градуировочный график для определения содержания полистирола в сополимерах.

Построение калибровочного графика и определение состава сополимеров проводили по спектрам поглощения с фоном в этой области 25—35% (содержание ПВАц 10—20%). 2 г суспензии сополимера в КВг (концентрация сополимера 2%) размалывали в вибромельнице; 0,7000 г растертой смеси вакуумировали в течение 1 ч и прессовали под давлением 160 кг/см².

На рисунке приведен график зависимости площади, огибаемой кривой поглощения, от концентрации ПСТ, построенный методом наименьших квадратов с дисперсией, равной 0,65. Из градуировочного графика определяем содержание полистирола в сополимере.

Навески компонентов брали на микровесах марки ВЛМ-20 г-М.

Результаты анализов, полученные вышеописанными методами, сведены в табл. 2.

Таблица 2

Номер образца	Состав мономерной смеси				Состав сополимера			
	ВХ	ВАц	БА	СТ	ВХ	ВАц	БА	СТ
1	—	40,0	60,0	—	—	34,5	65,5	—
2	80,0	—	20,0	—	79,5	—	19,0	—
3	72,9	10,4	16,6	—	73,5	6,1	19,0	—
4	64,4	12,5	15,3	7,7	71,6	7,7	13,1	6,3
5	65,4	11,6	15,4	7,7	75,4	6,6	11,0	5,6
6	77,3	13,6	6,1	3,0	80,1	10,8	5,2	3,2

Относительную ошибку каждого метода рассчитывали по методу Стьюдента из 5—6 параллельных определений при $\alpha = 0{,}95$. Относительная ошибка определения Cl ±1%, ВАц ±3%, БА ±2%, Ст ±10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Переплетчикова Е. М. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 6, с. 45—47.
2. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967.
3. Крылова Л. П., Каличева И. С., Шемякина Г. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 6, с. 47—49.
4. Shöniger W. S. Mikrochim. acta, 1955, № 1, S. 123—129.
5. Переплетчикова Е. М. и др. Пласт. массы, 1972, № 8, с. 71—72.
6. Гетманенко Е. Н., Переплетчикова Е. М. ЖАХ, 1970, т. 25, вып. 9, с. 1832—1833.
7. Литвинов Н. Р. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М., «Химия», 1972.
8. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. Пер. с нем. под ред. проф. М. М. Кусакова. М., «Мир», 1964.

УДК 678.026.3:62-492.2:620.199

Применение метода ДТА для изучения свойств порошковых материалов

И. В. КОЛОСНИЦЫНА, С. В. ЯКУБОВИЧ, Г. С. БОГДАНОВА, И. П. АНТОНОВА-АНТИПОВА
(ГИПИ ЛКП)

Метод дифференциально-термического анализа (ДТА) или термографии является одним из основных методов фазового анализа и термической характеристики веществ и их превращений. Принцип метода заключается в измерении и регистрации термических градиентов двух нагревающихся с одинаковой скоростью образцов, один из которых претерпевает физические или химические превращения, а другой является нейтральным в данном диапазоне температур. По величине разности температур (ΔT) между этими образцами судят о характере превращений и их тепловых эффектах. Вопросам методи-

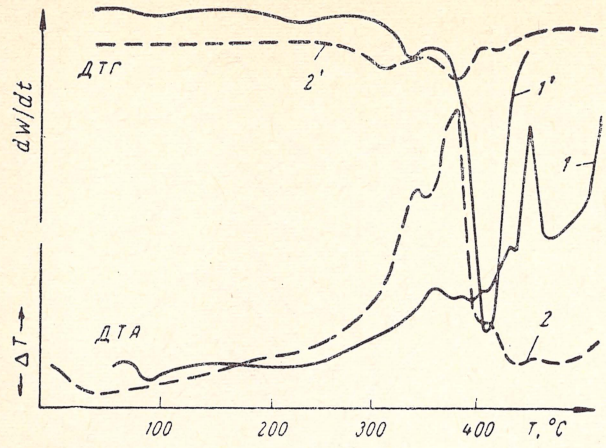


Рис. 1. Кривые ДТА (*1, 2*) и ДТГ (*1′, 2′*) эпоксидных смол с молекулярным весом 2600 (*1, 1′*) и 800 (*2, 2′*); чувствительность ДТА — 1/10.

ки и применения ДТА посвящены ряд монографий [1—3] и обзоров [4, с. 135—152; 5; 6, с. 286—341; 7].

Метод позволяет определять не только фазовые переходы, но и такие, как переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое [8]. С помощью термографии можно проследить за влиянием различных добавок, например пластификаторов, на температуру стеклования, эффективность и предел совместимости пластификатора и полимера [9] или двух полимеров [10]. Методом ДТА может быть проведено исследование механизма образования полимеров: полимеризация [11], поликонденсация [12], сшивка [13], отверждение [14, с. 6—33] и т. д. Рекомендуется применение ДТА в органическом анализе с целью идентификации веществ [15] и определения их чистоты [16] Анализ данных ДТА обнаружил корреляцию между энергией разложения и характером кривых потери массы; это облегчает характеристику относительной термостабильности веществ [17].

Следует отметить, однако, что этот метод показывает существование положительного или отрицательного теплового эффекта, но не определяет тип реакции. Поэтому в ряде случаев необходима постановка дополнительного эксперимента или привлечение других методов исследования, например спектрального, термомеханического, химического и др.

В излагаемой работе рассматривается возможность изучения методом ДТА некоторых свойств смол и композиций на их основе, а также процесса пленкообразования из порошковых систем. Работа выполнена на дериватографе Паулик, Паулик и Эрдеи при атмосферном давлении. Нагревание образца (навеска составляла около 0,5 г) производилось с постоянной скоростью 3 град/мин. В качестве эталона использовали окись алюминия. Прибор регистрировал изменения массы (ТГ), температуры образца (по сравнению с температурой эталона ДТА) и скорости потери массы ДТГ [18]. Объектами исследования служили эпоксидные смолы с мол. весом 2600 (Э-49) и 800, порошковые композиции на основе Э-49, содержащие в качестве отвердителя *цис*-4-метил-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (МТГФА), катализатора — цеолит, обработанный диэтиламином (NaХДЭА), а также полимерные пленки, полученные отверждением порошковых композиций. Пленки готовили и испытывали на специальном тарельчатом держателе.

На дифференциальных кривых для эпоксидных смол, приведенных на рис. 1, наблюдаются три основных пика. Первый эндотермический с максимумом при 58 °С (для Э-49) характеризует переход смолы в вязкотекучее состояние. Температурная область перехода смолы Э-49 в расплав соответствует термомеханическим данным, согласно которым смола из стеклообразного состояния переходит в вязкотекучее, и температура стеклования совпадает с температурой текучести. Поэтому на кривых перегиб, соответствующий переходу из стеклообразного состояния в высокоэластичное, не обнаружен.

Положение и размер эндотермического пика при выбранных условиях опыта является характерной величиной для эпоксидной смолы. Экзотермический пик при 340 °С связан, по-видимому, с процессом изомеризации эпоксидных групп в карбонильные и полимеризацией по концевым эпоксидным группам. Серия экзотермических пиков около 400 °С и выше связана с окислением и деструкцией [19].

Кривая ДТГ (рис. 1, кр. I′) также имеет три пика, которые соответствуют пикам кривой ДТА. Небольшая довольно быстрая потеря массы наблюдается при 60—90 °С в момент расплавления смолы. Это происходит за счет испарения остаточных количеств растворителя и других легколетучих примесей.

В состав летучих соединений, как показал газохроматографический анализ, входит толуол (растворитель при синтезе смолы). Влага также может содержаться в смолах, но идентифицирование ее представляет некоторые трудности и требует постановки дополнительного опыта. Определение количества легколетучих примесей имеет большое значение, поскольку увеличенное содержание при-

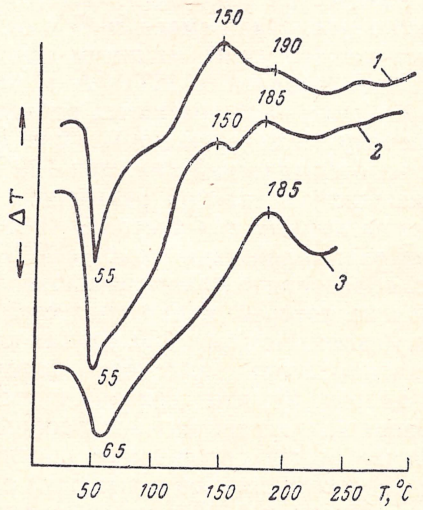


Рис. 2. Термограммы различных композиций смолы Э-49, отвердителя (МТГФА) и катализатора (NaХДЭА), приготовленных смешением (*1, 2*) и сплавлением (*3*) (чувствительность ДТА 1/1):
1 — Э-49+МТГФА; *2, 3* — Э-49+МТГФА+NaХДЭА.

месей (особенно воды) отрицательно сказывается на свойствах порошковых красок и покрытий на их основе.

Второй пик наблюдается при 320—360 °С. На кривой ДТА ему соответствует пик изомеризации. Очевидно, наряду с этими процессами происходит частичное разложение и улетучивание продукта, так как потеря массы в этом интервале температур достигает 15% от первоначальной массы. Выше 400 °С наблюдается сильное вспенивание полимера и интенсивное газовыделение, что находит свое выражение в быстром и резком уменьшении массы, происходящем с интенсивным тепловыделением.

Для смолы Э-49 содержание примесей, выделяющихся в интервале 60—460 °С, показано в табл. 1.

Таблица 1

Потери массы при нагревании

Температурный интервал, °С	Э-49		Э-49+МТГФА		Э-49+МТГФА+ +NaXДЭА	
	Экстремальная температура, °С	Потеря массы, %	Экстремальная температура, °С	Потеря массы, %	Экстремальная температура, °С	Потеря массы, %
60—90	58	1,0	60	1,1	65	1,0
180—260	—	3,0	—	3,7	—	3,9
320—360	340	15,0	340	10,0	320	6,8
390—460	Серия пиков	67,5	—	60,0	—	55,0

Форма дифференциальных кривых эпоксидных смол, содержащих отвердитель, существенно изменяется. Процессы химического превращения, наблюдающиеся вслед за переходом системы в расплав, происходят с выделением тепла и фиксируются на термограмме в виде ряда экзотермических пиков. Положение этих пиков определяется температурой реакции, а величина площади, ограниченной пиком и нулевой линией, пропорциональна тепловому эффекту реакции. Поэтому теплоту реакции можно рассчитать из площадей соответствующих пиков методом сравнения [20, р. 1592] или путем измерения количества выделившегося тепла [21].

На кривой *1* рис. 2 для смеси Э-49 и отвердителя наблюдается четкий узкий минимум при 55 °С; он характерен для плавления МТГФА и перехода в расплав Э-49 (пики накладываются вследствие близости температурных переходов). При 150 °С наблюдается экзотермический пик, при 190 °С — значительно меньший и сильной размытый. Эти пики отсутствуют на кривых для чистой Э-49 и являются результатом взаимодействия смолы с МТГФА. Следовательно, образование полимера происходит в две стадии, одна из которых характеризуется тепловыделением с максимумом при 150, другая при 190 °С. Введение катализатора изменяет форму кривой (см. кр. *2* на рис. 2), что связано с увеличением степени превращения реакционноспособных групп.

В настоящее время порошковые краски готовят путем смешения компонентов в расплаве с помощью специальных смесителей. Поскольку смешение происходит при повышенных температурах, возможно взаимодействие смолы и отвердителя с образованием продуктов, которые по своим свойствам будут отличаться от свойств исходных компонентов.

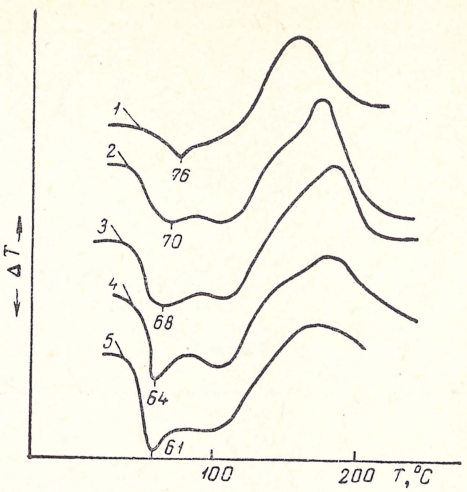


Рис. 3. Кривые ДТА сплава Э-49+МТГФА+NaXДЭА, содержащего различные количества ДЭА (% ДЭА/г NaX): *1* — 32,4; *2* — 16,2; *3* — 11,2; *4* — 8,7; *5* — 0.

С целью проверки этого предположения нами сплавлением (при 130 °С, 3—4 мин) в специальном смесителе — экструдере была приготовлена композиция из Э-49, МТГФА и NaXДЭА. Полученный сплав измельчили и сняли термограмму (см. кр. *3* на рис. 2), которая имеет эндотермический пик, расположенный в сравнительно широкой температурной области. Минимум этого пика смещен в сторону более высоких температур, пик плавления ангидрида и пик с максимумом при 150 °С отсутствуют. Все это следует объяснить образованием продукта взаимодействия ангидрида и смолы при их сплавлении. По данным химического анализа, в сплавленном продукте содержится менее 50% ангидрида от исходного количества.

Влияние количества диэтиламина в системе на свойства композиций видно из рис. 3: полученные результаты хорошо согласуются с термомеханическими кривыми, данными химического анализа и кинетикой образования трехмерного полимера.

Кривые ДТГ для композиций почти не отличаются от кривой для Э-49; следовательно, потери определяются содержанием летучих примесей в эпоксидной смоле; улетучивания из композиций ангидрида и ДЭА не наблюдается. В процессе формирования полимерной пленки при нагревании эпоксидный порошок переходит в расплав, затем в ходе превращения образуется неплавкий и нерастворимый полимер трехмерной сетчатой структуры.

В практике получения лакокрасочных покрытий отвержденными считаются покрытия, обладающие

Таблица 2

Точки на рис. 4,*а*	Время отверждения, мин	Содержание гель-фракции, %	Температура, стеклования, °С	Область стеклования, (методом ДТА), °С	Экзотермический эффект, °С
1	10	80	90	85—95	150
2	20	93	99	—	Отсутствует
3	40	95	105	95—105	»

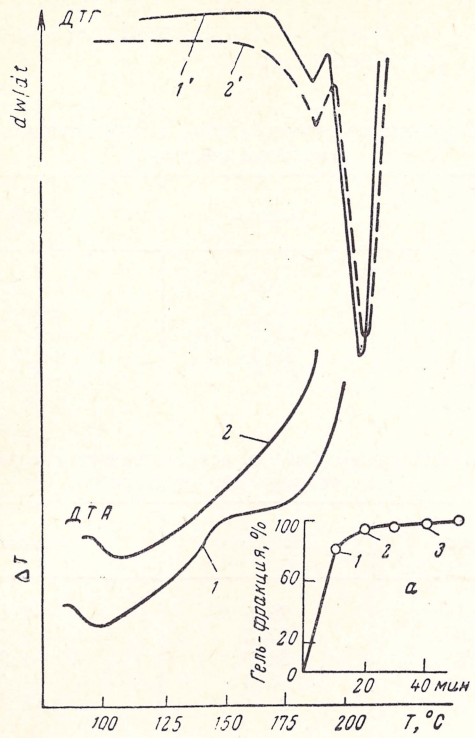


Рис. 4. Содержание нерастворимого полимера (гель-фракции) в пленке (*а*), отвержденной при 180 °С, и термограммы пленок (*б*), отвержденных при 180 °С в течение 10 (*1*) и 40 мин (*2*); чувствительность ДТА 1/1.

хорошими эксплуатационными свойствами. В свою очередь, свойства покрытий зависят от содержания трехмерного полимера и реакционноспособных групп. Как показывают экспериментальные данные, с помощью метода ДТА можно получить информацию о степени завершенности химических процессов при образовании покрытия.

В качестве примера на рис. 4, *а* показана скорость образования нерастворимого полимера при 180 °С. Свойства пленок, отмеченных на рис. 4, *а* стрелками, приведены в табл. 2.

Установлено, что метод ДТА может успешно применяться для оценки свойств и качества порошковых материалов и покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берг Л. Г. Введение в термографию. М., АН СССР, 1961. 367 с.
2. Пилоян Г. О. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964. 231 с.
3. Shultze D. Differentialtermoanalyse, Berlin, 1969.
4. Аналитическая химия полимеров. Под ред. М. Клайна. Пер. с англ. Т. 2. М., Издатинлит. 472 с.
5. Тейтельбаум Б. Я., Аношина Н. П. Успехи химии, 1967, т. 35, № 1, с. 143—146.
6. Новейшие методы исследования полимеров. Под ред. Ки. Пер. с англ. М., «Мир», 1966. 571 с.
7. Murphy C. B. Anal. Chem., 1958, v. 30, № 4, p. 867.
8. Kleavney J. J., Eberlin E. C. J. Appl. Polym. Sci., 1960, v. 3, № 7, p. 47.
9. Лопаткин Л. М. Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология, 1971, т. 14, № 4, с. 620—624.
10. Михайлов Н. Ф. и др. Высокомол. соед., 1962, т. 4, № 2, с. 237—241.
11. Vancsco-Szmeresanyi J., Paylik J. Plaste u. Kautschuk, 1963, Bd. 10, № 8, S. 462.
12. Millane J. Plastics, 1963, v. 28, p. 101.
13. Anderson D. A., Frecman E. Anal. Chem., 1959, v. 31, № 10, p. 1697; Millane J. Plastics, 1964, v. 29, p. 81.
14. Lee A., Newille K. Handbook of Epoxy Resins, N. Y., 1967.
15. Boor J., Joungman J. R. a. E. A. J. Polym. Sci., 1964, v. B2, p. 903.
16. Chin J. Anal. Chem., 1968, v. 34, p. 1841.
17. Reich L., Lewi D. Macromol. Chem., 1963, v., 66, p. 102.
18. Paylik F., Paylik J., Erdey L. J. Anal. Chem., 1958, v. 160, p. 241.
19. Anderson H. Anal. Chem., 1960, v. 32, p. 1592.
20. Arnold R. J., Barshatky J. S. The Society of the Plastics Industry. 17th annual technical and management conference reinforced plastics division. Chicago, 1962.
21. Klite C. H., Viehmann W. J. Appl. Polym. Sci., 1961, v. 5, № 13, p. 86.

УДК 543.253:546.86:667.622.115.1

Полярографическое определение сурьмы в производстве модифицированного свинцового крона

В. И. КОШМАРОВА, Н. И. ВИНОГРАДОВА, Г. Н. ГОРЕЛИК

(Ленфилиал ГИПИ ЛКП)

Для контроля содержания сурьмы в модифицированном* свинцовом кроне нами был выбран полярографический метод [1, с. 324—325] (основанный на способности сурьмы восстанавливаться до металла), который позволяет проводить анализ за несколько минут: его продолжительность практически определяется скоростью подготовки вещества к анализу. Для отделения сурьмы от свинца и хрома использовали сульфидный метод [2, с. 251; 3, с. 816—819]. Метод выделения свинца в виде сульфата [4] был отклонен из-за больших потерь сурьмы вследствие соосаждения с сульфатом свинца.

Анализ проводили с помощью полярографа «Орион КТС» типа 7-77-4/б (Венгрия) с электронным усилителем и непосредственным регистрирующим самозаписывающим устройством. Чувствитель-

* Модифицированный свинцовый крон — пигмент, обработанный соединениями сурьмы, кремния и др., обладающий повышенной свето- и атмосферостойкостью.

ность прибора по току со ступенчатой регулировкой в пределах от $1 \cdot 10^{-9}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ А/мм, точность записи регистрирующего устройства ±2,5%. Электролитическая ячейка включала капающий ртутный электрод (период капания — 3 с) и выносной насыщенный каломельный анод, соединенные агар-агаровым (на насыщенном KCl) ключом.

Предварительная подготовка пробы

При анализе крона свинцового навеску ~0,5 г пигмента (с точностью до 0,0002 г) растворяют в 15—20 мл соляной кислоты (плотность 1,19) при нагревании до 40—50 °С, разбавляют дистиллированной водой той же температуры до 100 мл и сразу же осаждают сурьму быстрым током сероводорода при осторожном периодическом перемешивании: в процессе реакции, продолжающейся 30—35 мин, желтый осадок сульфида сурьмы постепенно становится красно-коричневым и полностью отстаивается. Затем добавляют 100 мл горячей воды, суспензию перемешивают и вновь пропускают сероводород до осветления раствора. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой до отрицательной реакции на свинец (проба с сульфидом натрия). Фильтрат отбрасывают, а осадок растворяют на фильтре двумя порциями (по 10—15 мл) 10%-ного раствора сульфида натрия, фильтр промывают три — четыре раза горячей водой. Раствор полисульфидов при нагревании обрабатывают соляной кислотой (плотность 1,19) до выпадения сульфидов. Прибавление кислоты продолжают по каплям до растворения сульфидов, а затем вводят избыточное количество соляной кислоты до концентрации ее в растворе ~ 1 : 1. Для окисления сурьмы и серы прибавляют несколько капель 30%-ного раствора H_2O_2. Раствор сливают в мерную колбу емкостью 100—200 мл и доводят объем до метки разбавленной (1 : 1) соляной кислотой.

При анализе маточных растворов к 100—200 мл маточного раствора прибавляют 25—50 мл соляной кислоты (плотность 1,19), нагревают раствор до 40—50 °С, пропускают ток сероводорода и далее поступают, как указано выше.

Определение сурьмы

Реактивы: соляная кислота (плотность 1,19) и раствор (1 : 1); сероводород; водород; сульфид натрия, 10%-ный раствор; гипофосфит натрия; кобальт хлористый кристаллический; перекись водорода, 30%-ный раствор; стандартные растворы сурьмы (навеску 0,1000; 0,5000 или 3,0000 г металлической сурьмы марки о. ч. растворяют при нагревании в 10—15 мл соляной кислоты (плотность 1,19) с прибавлением перекиси водорода. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят объем до метки разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. 1 мл раствора содержит 0,1; 0,5 или 3,0 мг сурьмы.

Ход анализа. 25 мл испытуемого раствора (приготовление см. выше) и стандартный раствор сурьмы (количество зависит от предполагаемого содержания сурьмы в испытуемом растворе) отбирают в 2 стакана емкостью 50 мл. Объем стандартного раствора сурьмы в стакане доводят до 25 мл раствором соляной кислоты (1 : 1). В оба стакана всыпают 1—1,5 г гипофосфита натрия (для восстановления железа), несколько кристаллов $CoCl_2$ (катализатор), нагревают растворы и кипятят 5 мин до получения объема около 20 мл. Растворы охлаждают и сливают в мерные колбы емкостью 25 мл, объем доводят до 25 мл соляной кислотой и тщательно перемешивают. Растворы вновь переносят в стаканы, пропускают ток водорода в течение 10—15 мин и снимают полярограммы испытуемого и стандартного растворов при одинаковых условиях. Для выбранных капилляра и диапазона концентраций регуляторами чувствительности и затухания добиваются получения кривых с достаточной высотой волны (25—50 мм) и минимальными осцилляциями.

Концентрацию сурьмы в испытуемом растворе определяют, сравнивая высоты волн этого раствора и стандартного, содержащего определяемое вещество в известной концентрации:

$$C_x : C_1 = B_x : B_1; \qquad C_x = \frac{C_1 \cdot B_x}{B_1}$$

где C_x — концентрация сурьмы в испытуемом растворе, мг/л; C_1 — концентрация сурьмы в стандартном растворе, мг/л; B_x — высота волны испытуемого раствора, мм; B_1 — высота волны стандартного раствора, мм.

В табл. 1—3 представлены результаты определения сурьмы в модельных системах и в модифицированных свинцовых кронах.

Таблица 1

Определение сурьмы (мг/л) в искусственном маточном растворе

Введено	Найдено	Ошибка
3,05	3,05	0,00
3,05	3,13	+0,08
24,5	23,6	—0,9
49,0	49,3	+0,3
98,0	93,7	—0,7

Таблица 2

Определение сурьмы (мг) в искусственных смесях крона со стандартным раствором

Введено	Найдено	Ошибка
30,5	28,5	—2,0
61,0	57,6	—2,4
30,5	31,7	+1,2
61,0	60,0	—1,0
30,5	31,4	+0,9

Таблица 3

Определение сурьмы в модифицированных свинцовых кронах

Метод	Образцы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Спектральный анализ, %	5	5	3	3	>1	>1	>1	0,003
Найдено, %	6,24	4,12	3,40	2,85	1,95	1,66	1,50	Нет

Как видно из данных, представленных в табл. 1 и 2, относительная ошибка определения сурьмы предложенным методом в маточных растворах и кроне свинцовом не превышает 6%.

В табл. 3 приведены результаты определения сурьмы спектральным полуколичественным и полярографическим методами в образцах, содержащих, кроме сурьмы, добавки соединений кремния (обр. 1, 5) или алюминия и кремния (обр. 2—4, 6—8).

При статистической обработке [5, с. 33—48] результатов* определения сурьмы в сухих свинцовых кронах (в интервале содержания сурьмы от 0,5 до 6%) и в маточных растворах (в интервале содержания сурьмы от 37 до 410 мг/л) относительная погрешность единичного определения оказалась равной ±7% (табл. 4).

Таблица 4

Образец	f	α	t	ε	ε, отн. %
Крон сухой	34	0,95	2,0	0,034	7
Маточный раствор	10	0,95	2,2	0,032	7

* Авторы благодарят А. В. Витмана за статистическую обработку результатов.

где f — число определений; α — уровень доверительной вероятности; t — коэффициенты Стьюдента; ε — среднеквадратичная относительная погрешность.

При контрольных определениях сурьмы в искусственных смесях кронов со стандартными растворами и в искусственном маточном растворе относительная погрешность определений в обоих случаях не превышала 6% (см. табл. 1 и 2).

Полученные данные позволяют рекомендовать полярографический метод определения сурьмы для контроля планируемого опытно-промышленного производства модифицированного свинцового крона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крюкова Т. А., Синякова С. А., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959. 772 с.
2. Гиллебранд В. Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу Пер. с англ. М., Госхимиздат, 1960. 976 с.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. Пер. с франц. М.—Л., «Химия», 1965, 975 с.
4. Кошмарова В. И., Горелик Г. Н., Виноградова Н. И. «Лакокрасочные материалы и их применение» 1971, № 6, с. 45—48.
5. Вознесенский В. Л. Первичная обработка экспериментальных данных. Л., «Наука», 1969. 88 с.

УДК 543.544:678.664

Хроматографическое определение свободных мономеров в полиуретановых системах

М. П. ПОТАПОВА, В. И. ЛУЩИК, Т. А. ЕРМОЛАЕВА, И. А. ПРОНИНА
(ГИПИ ЛКП)

В виду высокой реакционной способности и значительной токсичности алифатических и в особенности ароматических изоцианатов, используемых при получении полиуретановых лаков, определение свободных мономеров, содержащихся в полиуретановых системах, является практически необходимым. В работах [1—3] было показано определение свободного мономера толуилендиизоцианата (ТДИ) в полиуретановых материалах методом газо-жидкостной хроматографии.

Цель описываемой работы заключалась в выяснении возможности определения методом газо-жидкостной хроматографии небольших количеств (1,0—1,5%) свободных мономеров 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) в полиизоцианате-биурете и 2,4-ТДИ ($\leqslant$5,0%) в преполимерах КТ и КТ-Т*.

Исследования проводили на переоборудованном хроматографе марки «Хром-2» ЧССР (металлическая колонка заменена стеклянной, видоизменен пуск пробы) в изометрическом режиме. Анализируемую пробу вводили непосредственно в верхнюю часть колонки, выполненную в виде съемного вкладыша из фторопласта, заполненного стекловатой.

Лучшее разделение и воспроизводимые результаты были получены на силиконовом эластомере Е-301, взятом в количестве 10% от массы носителя, в качестве которого использовали хроматон N-AWDMCS (0,1—0,125 мм).

* Полиизоцианат-биурет — продукт взаимодействия избытка ГМДИ с водой, т. е. полиизоцианат биуретовой структуры. Преполимеры КТ и КТ-Т — продукты взаимодействия переэтерификатов касторового масла с ТДИ. Для переэтерификации использовали глицерин и триэтаноламин (соответственно).

На выбранной фазе для искусственной смеси изоцианат и внутренний стандарт (тетрадекан), взятых в соотношении 1 : 1, был отработан оптимальный режим хроматографирования.

Условия хроматографирования:

Температура термостата, °С	110
Температура испарителя, °С	110—120
Скорость газа-носителя — азота, мл/мин	70
Чувствительность прибора, А	$1 \cdot 10^{-9}$
Величина пробы, мкл	3—6
Скорость диаграммной ленты, мм/мин	6,0
Относительное время удерживания*	0,64

* Расчет проводился по отношению к тетрадекану, для которого время удерживания принималось равным единице.

Методика определения свободных мономеров ГМДИ и ТДИ отрабатывалась на модельных системах биурета и преполимера КТ, предварительно подвергнутых многократной отмывке петролейным эфиром от содержащихся в них свободных изоцианатов. Добавки изоцианатов ГМДИ и ТДИ вводили в количествах от 0,5 до 5,0%. Определение содержания свободного мономера — изоцианата проводили двумя методами:

— методом 3—4-кратного экстрагирования изоцианата петролейным эфиром из раствора биурета или преполимера КТ в бензоле с последующим анализом экстракта на хроматографе;

— методом непосредственного введения растворенного в бензоле преполимера в хроматограф.

В первом случае навеску биурета или преполимера (1 г) и рассчитанное количество изоцианата помещали в колбочку с притертой пробкой емкостью 50 мл и растворяли в бензоле (1 : 1 по объему по отношению к навеске преполимера).

К полученному раствору изоцианата и преполимера в бензоле приливали петролейный эфир в количестве 1 : 10 по отношению к навеске преполимера и энергично встряхивали в течение 5—10 мин. После отстаивания в течение 5 мин экстракт сливали в отдельную колбу с притертой пробкой. Операцию растворения преполимера в бензоле и экстракцию свободного изоцианата петролейным эфиром повторяли 3—4 раза, собирая весь экстракт в одну колбочку. Туда же добавляли ~ 0,01 г внутреннего стандарта — тетрадекана. Пробу экстракта в количестве 5—10 мкл вводили в испаритель хроматографа.

По второму методу навеску биурета или преполимера (1,0 г) и рассчитанное количество изоцианата растворяли в бензоле в колбочке с притертой пробкой емкостью 50 мл (из расчета 1 : 25 по объему по отношению к взятой навеске преполимера). Внутренний стандарт — тетрадекан в количестве ~ 0,01 г добавляли в колбу со взвешенной навеской преполимера. Раствор преполимера в количестве 5 мкл вводили в испаритель хроматографа.

Количественный расчет хроматограмм проводили методом «внутреннего стандарта» по площадям пиков с учетом поправочных коэффициентов.

Анализ результатов по определению свободных мономеров в модельных системах методом экстракции показал, что для полного извлечения свободного изоцианата необходимо проводить 3—4-кратную экстракцию петролейным эфиром. Сравнение данных по хроматографическому определению свободного изоцианата в модельных системах ТДИ в преполимере КТ, проведенному двумя методами (табл. 1), показало удовлетворительную сходимость полученных результатов. Относительная ошибка определения не превышает 10%.

Таблица 1

Введено ТДИ, %	Найдено ТДИ, %		Относительная ошибка, %	
	по методу 1	по методу 2	по методу 1	по методу 2
2,06	2,08	1,98	0,97	3,9
2,34	2,25	2,16	3,84	7,7
3,76	3,60	3,39	4,26	10,0
4,89	4,38	4,38	10,40	10,4
5,03	5,48	4,53	0,80	9,9

Опробование двух методов хроматографического анализа свободного мономера подтвердило, что преимуществами второго метода являются более короткое время (1 ч вместо 2,5 ч) и возможность определения свободного мономера в различных преполимерах независимо от произведения растворимости взятого преполимера, несмотря на более частую чистку съемной части колонки (через 6—7 анализов вместо 20 по первому методу) из-за накапливающегося осадка преполимера. Скопление преполимера в колонке задерживает быстрое испарение мономера и вызывает расширение заднего фронта пика на хроматограмме, что приводит при расчете к дополнительным ошибкам. Сравнительные данные по определению свободных мономеров ГМДИ и ТДИ в технических образцах преполимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Образцы	Содержание свободного изоцианата, %	
	Хроматографический метод (№ 2)	Химический метод*
	ГМДИ	
Desmodur N (Bayer)	1,37	2,62
Опытные образцы биурета		
1	1,31	2,20
2	1,58	2,40
3	1,87	2,79
4	1,63	2,84
	ТДИ	
КТ-Т		
1	1,54	2,83
2	1,27	4,21
3	1,87	2,96
4	1,61	3,05
5	1,24	2,05

* Химический метод определения свободного изоцианата основан на экстрагировании мономера петролейным эфиром из бензольного раствора преполимера с последующим добавлением к аликвотной части экстракта мономера избытка раствора диэтиламина в циклогексаноне. Непрореагировавший диэтиламин связывается 0,5 н. раствором соляной кислоты, избыток которой оттитровывается 0,5 н. спиртовым раствором КОН.

Из данных табл. 2 следует, что определение свободных изоцианатов химическим методом дает завышенные результаты по сравнению с хроматографическим, что может быть объяснено частичным растворением в процессе экстракции низкомолекулярной фракции полиуретановой системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. David D. J., Staley N. J. Analytical chemistry of the Polyurethanes. N. Y., 1969, High Polymers, v. 16, part III.
2. Neubauer N. R., Skreckoski G. R., White R. G. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 11, p. 1647.
3. Heywood A., Lowe A. IX Congrees FATIPEC, 1968, Bruxelles, 1968, p. 1—51.

На международной выставке «Полимеры—74», которая проводится в парке «Сокольники» с 3 по 16 сентября 1974 г, будет представлен выпускаемый лакокрасочной промышленностью ГДР широкий ассортимент продукции для различных областей применения. В частности, предполагается экспозиция следующих основных групп материалов:

— полиуретаны для строительства, мебельной промышленности, машино- и вагоностроения;
— антикоррозионные лакокрасочные материалы;
— лаки и краски для транспортных средств;
— системы лакокрасочных материалов для судостроения;
— лаки для древесины и мебели;
— консервные лаки;
— лакокрасочные материалы для строительства.

Во время выставки специалистами ГДР будут прочитаны доклады о применении лакокрасочных материалов во всевозможных областях.

УДК 535.243:547.29

Спектроскопическое определение содержания свободных жирных и смоляных кислот

А. Н. ДАНИЛОВ, Э. Э. ЛЯЛИНА, Е. Г. СЕРГУНИН, В. П. ТИХОНОВ, К. В. АНИСИМОВА

(Московский завод полиграфических красок № 2)

Наличие свободных жирных или смоляных кислот (сверх определенного предела) существенно влияет на качество полиграфических красок, снижая скорость отверждения и прочность лаковых пленок или повышая эмульгирование. Контроль содержания кислот в указанных материалах (кислотное число — К. Ч.) проводится [1, с. 142] титрованием спиртовой щелочью бензольно-эфирных растворов исследуемых веществ в присутствии индикатора фенолфталеина. Наряду с использованием токсичных и взрывоопасных (бензол, диэтиловый эфир) химикатов, метод не отличается высокой точностью, так как в органических средах скорость перехода окраски индикатора весьма мала, что приводит к получению завышенных результатов.

В настоящее время одним из широко используемых методов качественного и количественного анализа стал метод ИК спектроскопии. Простота, высокая точность, малая длительность дают возможность применять его как в лабораториях, так и на производстве [2, 3]. Поэтому с целью повышения точности и сокращения времени проведения анализа был предложен метод определения свободных кислот с применением ИК спектроскопии.

Исследовались растительные масла (льняное, соевое, тунговое, подсолнечное), различные образцы алкидных смол на основе льняного и подсолнечного масел, пентаэритрита и фталевого ангидрида или изофталевой кислоты, канифольно-малеиновых аддуктов и пентаэритрита, а также циклокаучуки и фенольные смолы, модифицированные природными смоляными кислотами. Все исследованные материалы соответствовали требованиям ТУ.

В качестве аналитической полосы, характеризующей наличие свободных кислот, была выбрана полоса валентных колебаний несвязанной группы О—Н карбоксила. Присутствие же валентных колебаний несвязанных спиртовых групп О—Н, как показали предварительные опыты, не мешает определению: их полоса сдвинута по сравнению с поглощением несвязанных групп О—Н карбоксила примерно на 100 $см^{-1}$ в высокочастотную область. Известно [4, с. 231—235; 5, с. 262—299], что колебания несвязанной группы О—Н карбоксила, ввиду большой склонности органических кислот к ассоциации, проявляются лишь в парообразном состоянии или в разбавленных растворах. Поэтому нами предварительно были найдены условия, при которых распад ассоциатов в растворе CCl_4 протекает нацело или, во всяком случае, достигает равновесия. В качестве модели была принята стеариновая кислота марки х. ч. Кислоту дважды перекристаллизовывали из спектрально-чистого CCl_4. Затем была составлена серия растворов при $Cd = const$, в которых C и d изменялись соответственно в пределах 0,1—5,0 г/л и 2,0—0,04 см. Растворителем служил (в продолжение всей работы) спектрально-чистый CCl_4 (рис. 1). Видно, что, начиная с концентрации —1,88 г/л, интенсивность полосы при 3550 $см^{-1}$ (валентные колебания свободной группы О—Н карбоксила) практически не меняется. Следовательно, эта концентрация является пороговой, ниже которой дальнейших изменений в растворе не наблюдается, т. е. распад ассоциатов произошел полностью. В этом случае должен соблюдаться закон Ламберта — Бера (линейная зависимость между оптической плотностью полосы и концентрацией вещества в растворе при постоянном значении d). Как видно из рис. 2, такая зависимость действительно имеет место до пороговой концентрации, после чего следует излом. В дальнейшем, вплоть до проявления в ИК спектре валентных колебаний несвязанных ОН-групп карбоксила, несмотря на некоторый разброс точек, линейность сохраняется. Следовательно, ε выше пороговой концентрации изменяется также линейно, что дает возможность использовать и этот участок для аналитических целей.

Для построения калибровочных графиков поступали следующим образом. В растворы льняного масла, алкидной смолы и канифольно-малеиновой смолы с известными значениями К. Ч. вводили стеариновую кислоту так, чтобы оно менялось в широких пределах. Так как К. Ч. представляет собой количество КОН в мг, потребное для нейтрализации свободной кислоты в 1 г вещества, то исследуемый раствор с концентрацией 1 г/л при К. Ч. = 1 должен иметь концентрацию по стеариновой кислоте $4{,}82 \cdot 10^{-3}$ г/л . По техническим условиям К. Ч. для

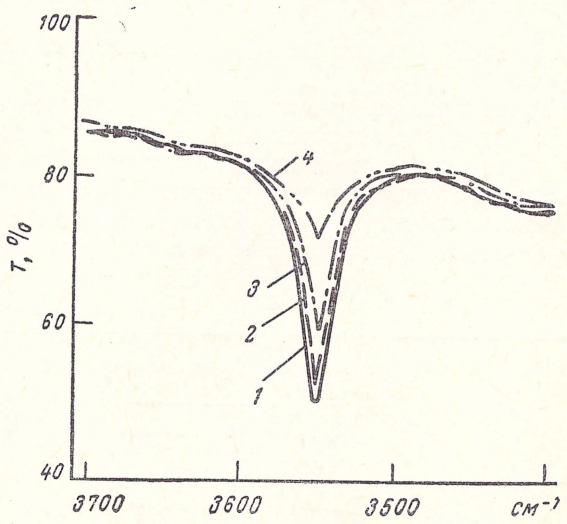


Рис. 1. ИК спектры растворов стеариновой кислоты в CCl_4: *1* — c=1,46 г/л, d=10,0 см; *2* — c=1,88 г/л, d=7,7 см; *3* — c=2,89 г/л, d=5,0 см; *4* — c=6,35 г/л, d=2,3 см.

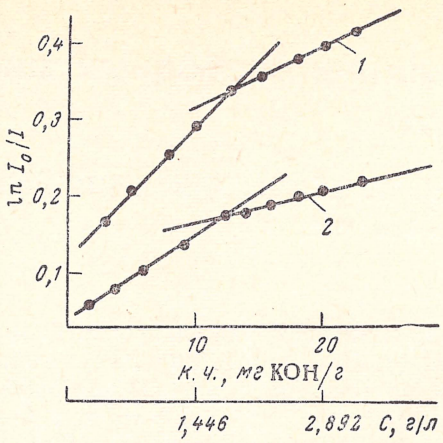


Рис. 2. Зависимость оптической плотности при частоте 3550 $см^{-1}$ от концентрации стеариновой кислоты:
1 — стеариновая кислота; *2* — стеариновая кислота в присутствии льняного масла.

масел может меняться в пределах 0—5, смол до 30—40. Кроме того, желательно чтобы интенсивность пика была достаточной для измерений. Это и определило выбор концентраций растворов масел и смол. Для масел была принята $C=30$ г/л, смол 1,0 г/л. Размер кюветы — 1—3 см.

Как видно из рис. 2 и 3, прямые для масел и смол лежат ниже прямой раствора стеариновой кислоты, кроме того, излом у них наблюдается при более низких значениях К. Ч. Хотя масла и смолы не поглощают избирательно в исследуемой области, интенсивность выходящего пучка должна падать за счет рассеяния, причем тем больше, чем выше концентрация раствора. Положение излома на прямой, а также угол наклона могут служить мерой специфического взаимодействия между молекулами кислоты, масел и смол. В первом случае это, по-видимому, взаимодействие О—Н карбоксила кислоты с карбонилом сложноэфирной группы масел или алкидных смол, во втором — образование межмолекулярных водородных связей между карбоксилами жирной (стеариновой) и смоляной (абиетиновой) кислот.

Данные табл. 1 подтверждают высказанные предположения.

Действительно, до излома прямых наиболее высокие значения (при отсутствии масел и смол) относятся к растворам стеариновой кислоты. Так как значения пропорциональны числу частиц в растворе, можно заключить, что наиболее энергично стеариновая кислота взаимодействует с маслами, затем

Таблица 1

Образец	ν, $см^{-1}$, в максимуме поглощения	ε, л·г—1·см—1·10—2		Чувствительность, вес. %·10—4	Рекомендуемая толщина кювет, см
		до излома	после излома		
Стеариновая кислота	3550	6,08	2,20	5,0	1—2
Льняное масло	3550	3,60	1,40	10,0	2—3
Алкидная смола	3550	6,50	2,20	15,0	2—3
Канифольно-малеиновая смола	3550	4,85	2,32	8,0	1—2

Таблица 2

Образец	Спектроскопический метод						Аналитический метод				
	$\bar{x}$	S^2	S	$S_{\bar{x}}$	$t_{k,\alpha}$	$\bar{x}\pm\varepsilon_{0,95}$	$\bar{x}$	S^2	S	$S_{\bar{x}}$	$t_{k,\alpha}$	$\bar{x}\pm\varepsilon_{0,95}$
Льняное масло	0,700	$0,314\cdot10^{-6}$	$0,560\cdot10^{-3}$	$0,457\cdot10^{-3}$	4,303	$0,700\pm1,970\cdot10^{-3}$	0,750	$0,182\cdot10^{-3}$	$0,135\cdot10^{-1}$	$0,778\cdot10^{-2}$	4,303	$0,750\pm3,350\cdot10^{-2}$
Алкидная смола	17,600	$0,695\cdot10^{-3}$	$0,264\cdot10^{-1}$	$0,152\cdot10^{-1}$	4,303	$17,600\pm0,655\cdot10^{-1}$	17,500	$1,190\cdot10^{-1}$	$3,466\cdot10^{-1}$	$1,920\cdot10^{-1}$	4,303	$17,500\pm0,825$
Канифольно-малеиновая смола	18,200	$0,331\cdot10^{-3}$	$0,150\cdot10^{-1}$	$0,086\cdot10^{-1}$	4,303	$18,200\pm0,370\cdot10^{-1}$	19,200	$0,750\cdot10^{-1}$	0,274	0,158	4,303	$19,200\pm0,680$

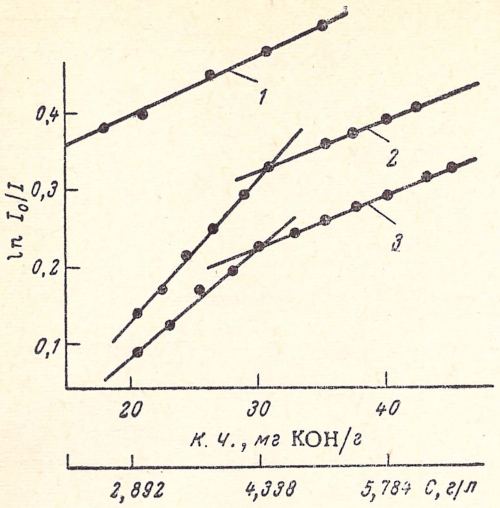


Рис. 3. Зависимость оптической плотности при частоте 3550 $см^{-1}$ от концентрации стеариновой кислоты:

1 — стеариновая кислота; *2* — стеариновая кислота в присутствии алкидной смолы; *3* — стеариновая кислота в присутствии канифольно-малеиновой смолы.

с канифольно-малеиновыми и алкидными смолами некоторых образцов масла, алкидной и канифольно-малеиновой смол. Во всех случаях наблюдается хорошее совпадение данных, полученных аналитическим и спектроскопическим методами. Однако [1] точность аналитического метода не превышает 2%, а в случае спектроскопических измерений погрешность, как видно из табл. 2, не превышает 0,2%. Время выполнения анализа — несколько минут.

Таким образом, проведенные исследования дали возможность разработать метод определения содержания свободных кислот, отличающихся повышенной точностью, не требующий применения токсичных и взрывоопасных веществ. Кроме того, предлагаемый метод позволяет значительно сократить время проведения анализа, что особенно важно в процессе синтеза алкидных смол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселева Н. А. Химический анализ полиграфических материалов. М., «Искусство», 1958. 183 с.
2. Александров А. Н. Журнал прикладной спектроскопии, 1966, т. 4, № 1, с. 85—88.
3. Карякин А. В., Петров А. В. ЖАХ, 1967, т. 32, № 2, с. 134—137.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Издатинлит, 1963. 583 с.
5. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., «Мир», 1971. 318 с.

Оборудование, механизация и автоматизация

УДК 667.661.92

Системы автоматического регулирования сушильных установок с попутным термическим дожиганием паров растворителя

Э. В. СЕНЬКЕВИЧ, Е. З. ПОЛОНЕЦКИЙ

(СКБ-3 Минавтопрома СССР, Минск)

При очистке отбросного воздуха от паров растворителя в замкнутом процессе обогрева сушильной установки предъявляются дополнительные требования к системам автоматического регулирования и безопасности работы оборудования. Известно, что в сушильных установках для лакокрасочных материалов нельзя строго разграничить функции систем автоматики регулирования технологического процесса и обеспечения безопасности: ведение процесса сушки в заданном режиме обеспечивает и наиболее безопасный режим работы оборудования.

На рис. 1, *а* приведена функциональная схема и элементы автоматики терморадиационно-конвективной сушильной установки **непрерывного действия** с очисткой отбросного воздуха способом попутного термического дожигания*. Температурный режим в рабочей камере сушки автоматически регулируется по показаниям термопары, установленной в терморадиационной зоне камеры. Регулирование производится изменением подачи газа к горелкам, что достигается с помощью исполнительного механизма *3* и заслонки *5*. Учитывая возможность температурных отклонений в период разогрева деталей, в уста-

* Сенькевич Э. В. Авт. свид. 274715. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1970, № 21, с. 185.

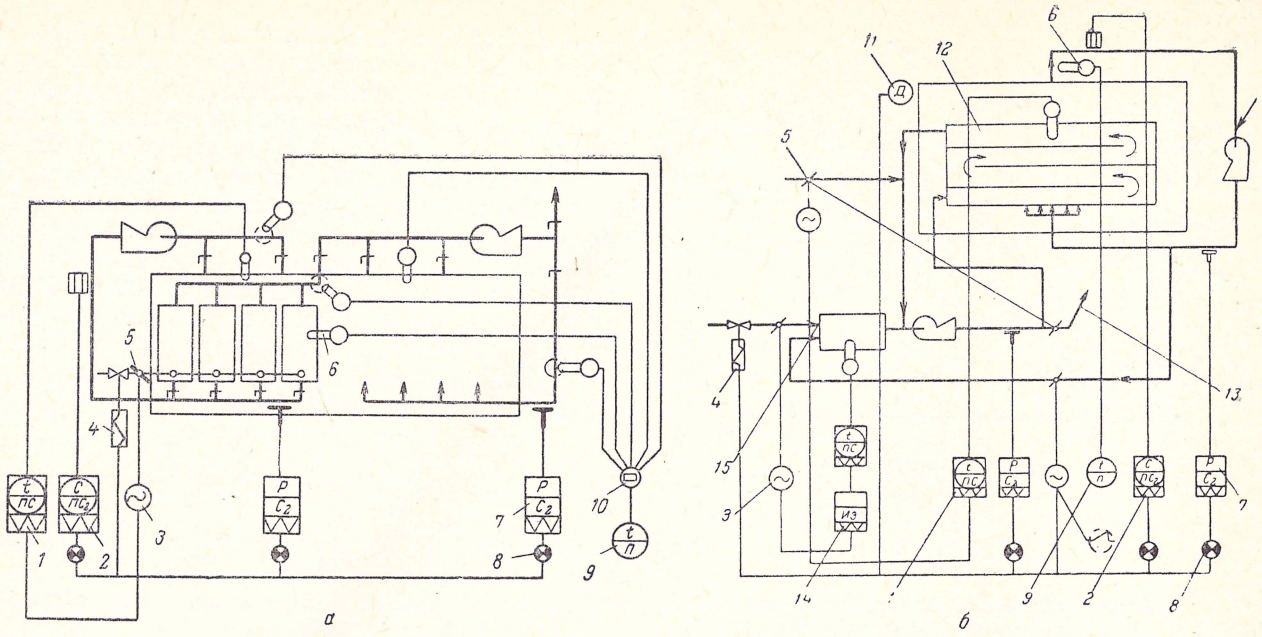


Рис. 1. Схемы автоматического регулирования и контроля безопасности терморадиационно-конвективной сушильной установки непрерывного действия (*а*) и установки периодического действия (*б*):
1 — потенциометр электронный; *2* — сигнализатор довзрывоопасных концентраций горючих газов СВК-3MIV4; *3* — исполнительный механизм МЭО 1,6/40; *4* — вентиль запорный СВМ; *5* — заслонка регулирующая; *6* — термопара; *7* — датчик-реле напора ДН; *8* — лампочка сигнальная; *9* — милливольтметр; *10* — переключатель ПМТ; *11* — электропривод дверей; *12* — панельный нагреватель; *13* — линия выброса; *14* — регулятор изодромный РП2-ПЗ; *15* — топка.

новках с терморадиационными панелями целесообразно применять позиционное регулирование.

Поддержание безопасной концентрации паров растворителя в камере достигается подсосом в систему атмосферного воздуха и удалением расчетного количества отбросного воздуха (для сушил непрерывного действия его устанавливают по максимальной величине расхода растворителя).

Соотношение между количеством воздуха, удаляемого из сушила и потребного для сжигания топлива, определяется расчетным путем и уточняется во время отладки сушильного оборудования. При этом нужно обеспечить заданный температурный режим в топочном устройстве при условии сжигания минимального количества топлива с использованием всего количества отбросного воздуха.

Контроль за обеспечением безопасной концентрации паров растворителя осуществляется сигнализатором довзрывоопасных концентраций горючих газов, датчик которого установлен в линии отсоса отбросного воздуха из зоны испарения растворителя*. При превышении величины максимально допустимой концентрации паров растворителя в воздухе сигнализатор дает команду на «отсечку» подачи газа и остановку конвейера; при этом включается световая сигнализация. Аналогичные команды даются при остановке вентилятора, падении давления в воздуховодах, прекращении подачи газа.

На рис. 1, *б* представлена функциональная схема и элементы автоматики сушильной установки **периодического действия** с очисткой отбросного воздуха способом попутного термического дожигания. Установки периодического действия имеют свои особенности, определяемые характером испарения растворителя из покрытия. На рис. 2 приведена зависимость концентрации паров растворителя *а* от времени нахождения в сушильной камере при условии, что количество отбросного воздуха — величина постоянная (рассчитанная, исходя из того, что испарение происходит равномерно в течение всей сушки). Из рисунка видно, что в начальный период сушки — для терморадиационно-конвективного способа это первые 2—3 мин — наблюдается максимальная скорость выделения растворителя и возможно превышение допустимого предела *а* в рабочей камере. Следовательно, основная цель регулирования процесса сушки в сушилах периодического действия — обеспечение безопасной концентрации паров растворителя в начальный период сушки. Выполняется это следующим образом. После закрытия дверей рабочей камеры включается реле времени *РВ* и дается команда на открытие заслонки *5*. В течение времени τ_1, когда наблюдается наибольшее испарение растворителя и последующее его уменьшение до расчетной величины (на рис. 2 — до 11 г/м³), обеспечивается максимальный подсос в систему атмосферного воздуха и выброс отработанного. По истечении заданного времени τ_1 (определяется опытным путем по действительной *а*) заслон-

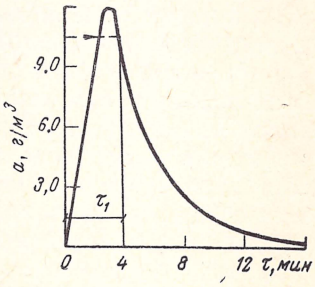


Рис. 2. Зависимость концентрации паров растворителя в сушильной установке периодического действия от времени сушки.

* Логинов Ф. Л. Противопожарные мероприятия при окраске и сушке изделий. М., Стройиздат, 1973, с. 77—92.

ка *5* устанавливается во второе фиксированное положение; при этом выброс уменьшается до заданной величины.

На протяжении всего процесса сушки *а* контролируется с помощью сигнализатора *2*. При превышении величины максимально допустимой концентрации *а* (в данном случае рис. 2—12 г/м³) подается команда на «отсечку» газа, полное закрытие заслонки *5* и дверей сушильной камеры (с помощью электропривода *11*). Соответственно включается световая и звуковая сигнализация.

Регулирование температуры в сушильной камере производится двухступенчато. Первый регулирующий контур, изменяя расход газа, поддерживает температуру в топке 950—1100 °С. Регулирование изодромное; это позволяет получить постоянную температуру нагретого воздуха, подаваемого в панельные нагреватели, независимо от колебаний концентрации паров растворителя, расхода газа и воздуха. Требуемую температуру в панельном нагревателе обеспечивает второй регулирующий контур. Регулирование позиционное, что вполне отвечает требованиям процесса сушки. Изменение температуры на поверхности панелей производится подсосом атмосферного воздуха.

Температура в камере контролируется в нескольких точках с помощью термопар.

Применение предложенных схем автоматического регулирования и безопасности дает возможность снизить пожаро- и взрывоопасность сушильного оборудования. Элементы систем автоматического регулирования успешно прошли испытания и внедрены на действующем сушильном оборудовании Минского автозавода.

УДК 667.661.9

Изменения в системе краскоподачи установок струйного облива

В. Н. СТЕПАНОВ, Г. В. МАШЕНСКИЙ, В. П. ТИМОФЕЕВ, В. С. ОВЧАРЕНКО

(Завод Ростсельмаш)

На заводе поэтапно внедрены в производство четыре установки струйного облива (УСО). Проектирование каждой начиналось с тщательного анализа предыдущей конструкции. Установлено, что самый выгодный вариант конструкции УСО — это когда оборудование системы краскоподачи, за исключением насосов, находится выше «зеркала» ванны. При таком варианте значительно улучшаются условия обслуживания установки и, что особенно важно, упрощается система краскоподачи и промывка ее растворителем.

УСО* имеют обширный набор оборудования, входящего в систему краскоподачи и связанного между собой трубопроводами, общая длина которых сравнительно велика. Краска и растворитель имеют самостоятельные емкости для временного хранения на период проведения профилактических работ. Во время работы УСО краска находится в ванне установки. В одном из баков хранится растворитель, необходимый для поддержания требуемой вязкости краски, а также для промывки системы краскоподачи. Второй бак свободен и в него перекачивают краску из ванны. После проведения операции промывки краска снова сливается в ванну установки; при этом в баке остается какая-то часть краски, сухой остаток которой возрастает. Таким образом, недостатком раздельного способа хранения краски и растворителя является то, что исключить нарастание осадка в баке с краской невозможно и, следовательно, требуется обработка самого бака растворителем.

В установках, спроектированных в конструкторском отделе завода, обработка бака происходит за счет последовательного закачивания в один и тот же бак краски и растворителя и последовательного транспортирования в другой бак и дальше в ванну.

На рис. 1 показана принципиальная схема системы краскоподачи в УСО, созданной в конструкторском отделе завода. Благодаря особенностям организации системы краскоподачи, основой которой является расположение баков *14* и *15* одного над другим, в этой установке значительно уменьшен

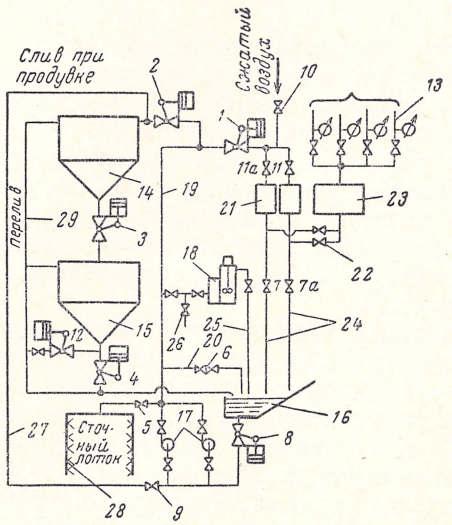


Рис. 1. Схема системы краскоподачи УСО:
1—4, 6—9, 11, 12, 22, 26 — краны; *5, 10* — вентили; *13* — контуры облива; *14, 15* — верхний и нижний баки; *16* — рабочая ванна; *17* — насосы; *18* — вискозиметр; *19, 20, 24, 25, 27, 29* — магистрали; *21* — фильтры; *23* — теплообменник; *28* — коллекторы.

* Описаны в статье Борисенко С. И., Луковский А. М. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 2, с. 67—71.

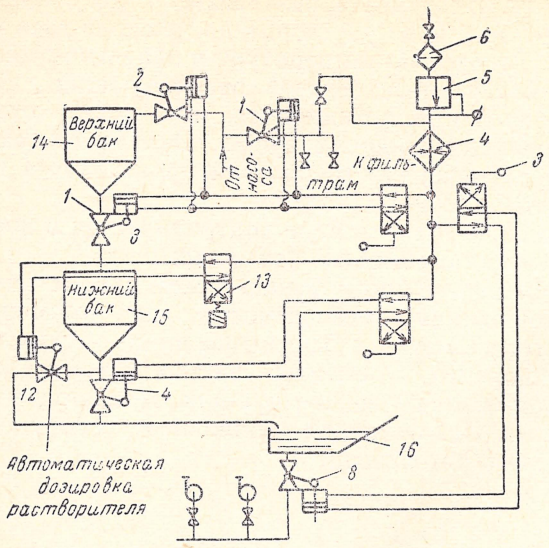


Рис. 2. Схема управления пневмокранами системы краскоподачи:
1—6, 8, 12, 14—16 — см. рис. 1; *13* — электровоздухораспределитель.

объем трубопроводов (краскопроводов) и количество запорной арматуры. При «этажном» расположении баков появилась возможность транзитного перемещения краски по системе краскопровода в рабочую ванну *16*. Растворитель же бо́льшую часть времени находится в этой же системе краскопроводов, что предупреждает нарост сухого остатка на стенках трубок.

В данной системе краскоподачи принята сварная цилиндрическая конструкция баков, заканчивающихся внизу конусом с центральным углом 90°. Для удобства проведения профилактических работ конус сделан из двух частей, соединяющихся между собой по диаметру фланцами. Многолетний опыт эксплуатации подобных емкостей для краски показывает, что они обладают преимуществом по сравнению с емкостями любой другой конструкции. Большая часть оборудования изготовлена на заводе.

В схему системы краскоподачи входят пневмоуправляемые краны *1* (на трубопроводе подачи материалов к контурам облива *13*), 2 (на трубопроводе заливки материалов в верхний бак *14*), *3* (на трубопроводе слива из бака *14* в нижний бак *15*), *4* (на трубопроводе слива в ванну *16* УСО), *8* (на трубопроводе всасывания материалов насосами *17*) и *12* (на трубопроводе автоматической подачи растворителя в ванну *16* при корректировке вязкости вискозиметром *18*).

На напорной магистрали *19* вваривается разгрузочная линия *20*, на которой установлены два крана *6* — запорный и регулировочный. Фильтры *21* комплектуются кранами *11* и *11а* (на входе), кранами *22* (на выходе) и теплообменником *23*. У фильтров имеются сбросные линии *24* с кранами *7* и *7а* и сбросная линия *25* от вискозиметра. Кран *26* служит для отбора краски «на пробу». К вентилю *10* подводится сжатый воздух. Система продувки включает (помимо вентиля *10*) кран *1*, трубопровод *19*, насосы *17*, кран *9*, сливной трубопровод *27*. Вентиль *5* служит для промывки сточного лотка с помощью коллекторов *28*. Трубопровод 29 является переливным для аварийных ситуаций.

Особенностью системы краскоподачи является также механизация приемов управления при выполнения процессов слива краски и растворителя из ванны в баки и обратно. Кроме того, на нагнетательной линии насоса предусмотрена разгрузочная линия, что облегчило регулировку расхода краски через контуры облива. Избыток краски по кратчайшему пути возвращается в ванну. В линии последовательно установлены два крана *6* — запорный и регулировочный. Одним из них регулируют расход краски, и положение его остается неизменным при выполнении операций как окраски, так и промывки. Другим пользуются, когда необходимо перекрыть разгрузочную магистраль при промывке. После промывки этот кран полностью открывается и при переходе к операции окраски дополнительной регулировки давления в контурах не требуется.

При нанесении покрытия система краскоподачи работает следующим образом. Через пневмоуправляемый кран *8* краска одним из вихревых насосов (второй резервный) подается к открытому пневмоуправляемому крану *1* и дальше к сетчатым фильтрам *21* и теплообменнику *23*, поддерживающему температуру краски на выходе из контура облива в пределах 20—25 °С. Затем краска подается в торец качающегося контура облива. На установке применена хорошо зарекомендовавшая себя бесшланговая подача краски в контур через так называемый узел торцевой подачи.

Растворитель находится в нижнем баке, а верхний бак, полностью промытый растворителем, свободен. Необходимо следить за поддержанием уровня растворителя в нижнем баке. Доливка этого бака может производиться при необходимости и тогда, когда растворитель находится в ванне (т. е. при проведении операции промывки). УСО имеет систему централизованной подачи растворителя со склада. Положение кранов при операции «Окраска» приведено в таблице.

Операция	Порядок кранов УСО												Насос
	1	2	3	4	5	6	7 или 7а	8	9	10	11 или 11а		
Окраска		⊢		⊢	⊢		⊢		⊢	⊢			Вкл
Перекачивание краски из ванны в верхний бак	⊢		⊢	⊢	⊢	⊢			⊢	⊢			»
Слив растворителя из нижнего бака в ванну	⊢		⊢		⊢	⊢	⊢		⊢	⊢			Откл.
Продувка сжатым воздухом		⊢		⊢	⊢	⊢		⊢			⊢		»
Промывка системы растворителем и слив краски из верхнего бака в нижний		⊢		⊢	☑	☑	☑		⊢	⊢			Вкл.
Перекачивание растворителя из ванны в верхний бак	⊢		⊢	⊢	⊢	⊢			⊢	⊢			»
Слив краски из нижнего бака в ванну	⊢		⊢		⊢	⊢	⊢		⊢	⊢			»
Окраска. Слив растворителя из верхнего бака в нижний		⊢		⊢	⊢	⊢	⊢		⊢	⊢			»

⊢ Закрыт ☐ Открыт ☑ Открыт кратковременно

Вся система краскопроводов, контуры облива, сточный поток в конце каждой смены промываются растворителем. Для промывки сточного лотка по обе стороны его установлены перфорированные трубы. Перед промывкой системы необходимо ос-

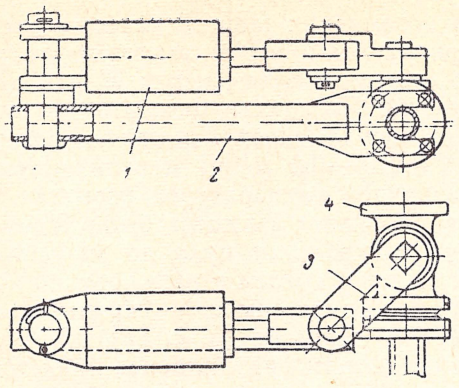


Рис. 3. Пневмоуправляемый кран:
1 — пневмоцилиндр; *2* — кронштейн; *3* — рычаг; *4* — кран пробковый.

вободить ванну от краски. Для этого перекрывают разгрузочную магистраль запорным вентилем *6* и закрывают пневмоуправляемые краны *1* и *3*. Следующая операция — открывание пневмоуправляемого крана *4*, слив растворителя из нижнего бака в ванну, перекрытие крана *4*.

В начале операции «Продувка» надо открыть пневмокраны *1* и *3*, что повлечет за собой перелив краски из верхнего бака в нижний (время нахождения краски в верхнем баке весьма непродолжительно). После этого включается один из рабочих насосов, а на установке УСО — механизм качания контуров. Производится промывка контуров облива, стен туннеля, а при открытии крана *5* — и сточного лотка. При кратковременном открывании кранов *6*, *7* и *7а* промываются сбросные трубопроводы системы краскоподачи.

Чтобы перекачать растворитель из ванны в верхний бак, нужно сначала пневмокраны *1* и *3* закрыть, а пневмокран *4* открыть и произвести слив краски из нижнего бака в ванну. После этого кран *4* закрывается, а *1* и *3* открываются и включается насос. По окончании этой операции вся система краскоподачи готова к проведению окраски.

На рис. 2 показана принципиальная схема управления пневмокранами системы краскоподачи. Схема работает таким образом, что пневмокраны *1—3* (порядок их такой же, как и на рис. 1) управляются одним распределительным краном. Краны *1* и *3* всегда открыты, когда закрыт кран *2*, и наоборот. Пневмоуправляемые краны *8* и *4* имеют самостоятельные распределительные краны. В систему контроля вязкости входит пневмоуправляемый кран *12*, электровоздухораспределитель *13* и вискозиметр.

Пневмоуправляемый кран показан на рис. 3. Кронштейн *2* крана крепится к фланцевому соединению с помощью болтов.

УДК 667.661.23:621.319.7

Центробежный электростатический распылитель

М. Ф. МАЛЫШЕВ, М. К. БАБИЦКИЙ
(Управление «Автопромавтоматика» треста «Авторемстроймонтаж», Минск)

Опасность воспламенения лакокрасочного материала (ЛКМ) в процессе нанесения его на изделие способом электростатического распыления требует дальнейшего совершенствования распыляющих устройств. Наиболее опасным местом в этом отношении является промежуток между чашей (диском, грибком) распылителя и окрашиваемым изделием, так как в случае перекоса деталей или их покачивания возможно образование искрового разряда и воспламенение аэрозоля ЛКМ, находящегося в этом промежутке.

Отсутствие надлежащего оборудования, при котором исключалась бы возможность развития искрового разряда и воспламенения ЛКМ, приводит к отступлению от рекомендаций НИИТЛП по разведению такими растворителями, при которых применяемый материал имел бы необходимые электрофизические параметры: удельное объемное сопротивление ρ_v 10^6—10^8 Ом·см и диэлектрическую проницаемость ε 6—10. Такое несоблюдение рекомендаций сказывается на качестве покрытия: появляются шагрень, слишком крупные распыленные частицы, неполное прокрашивание и другие изъяны.

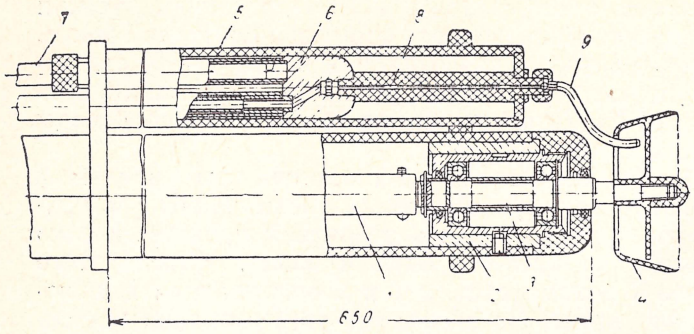
Как в СССР, так и за рубежом работы по уменьшению взрыво- и пожаробезопасности установок для окраски изделий в электростатическом поле ведутся в двух направлениях:

— создание отключающих устройств для источников высокого напряжения, в том числе искрогасящих и искропредупреждающих [1];

— создание специальных устройств для предварительной зарядки ЛКМ, в которых краска подвергается воздействию тока высокого напряжения на определенном расстоянии от сопла распылителя (благодаря чему исключается возможность развития искрового разряда между чашей распылителя и окрашиваемым изделием вплоть до соприкосновения).

Разработанный управлением «Автопромавтоматика» электростатический распылитель модели РБЭ-1 представляет собой центробежный распылитель с предварительной зарядкой лакокрасочного материала, в котором (с целью уменьшения рабочего тока и повышения пожаробезопасности) в качестве сопротивления в цепи высокого напряжения используется лакокрасочный материал [2].

В распылитель, схема которого представлена на рисунке, входит зарядное устройство и механизм привода чаши. Механизм привода такой же, как у распылителей ЭР-1м; он состоит из электродвига-



Электростатический распылитель РБЭ-1:
1 — вал из изоляционного материала; *2* — стакан с подшипниками; *3* — валик; *4* — чаша; *5* — труба из изоляционного материала; *6* — электрод; *7* — кабель; *8* — краскопровод; *9* — форсунка.

теля (не показан), изоляционного вала *1*, стакана с установленными в нем подшипниками *2* и выходного валика *3*, на котором крепится чаша *4*. Стакан запрессован в бумажно-бакелитовую трубу. Чаша капроновая диаметром 100 мм выпускается заводом полиэтиленовых изделий г. Руденска Минской области. Зарядное устройство выполнено в виде трубы *5*, внутри которой помещен электрод *6* со сквозным отверстием. В это отверстие с одной стороны вставлена трубка для ЛКМ, а с другой — краскопровод *8*. К электроду подведено высокое напряжение с помощью кабеля *7*. Лакокрасочный материал протекает через электрод и поступает далее по краскопроводу *8* и форсунке *9* на чашу распылителя. Распылители могут работать при горизонтальном и вертикальном (чашей вниз) положении вала.

Крепление распылителей может осуществляться на стойках, на подвесках, спускаемых с крыши окрасочной камеры, и непосредственно на стенах камеры (с выносом электродвигателей наружу).

В целях исключения искрового разряда при соприкосновении окрашиваемой детали с чашей или зарядным устройством расстояние от электрода *6* до форсунки *9* выбрано с запасом и определено по пробивному напряжению ЛКМ в диапазоне сопротивления $\rho_v = 10^6 — 10^9$ Ом·см, $\varepsilon = 3—7$ и расхода краски чашей до 50 см³/мин (для эмали МЛ-12).

Во всем промежутке от электрода до чаши ЛКМ используется в качестве ограничительного сопротивления в цепи высокого напряжения; при этом в самом материале происходит объемная поляризация компонентов, которая положительно сказывается на процессе зарядки и переноса частиц.

Были сняты отпечатки факелов при распылении эмали МЛ-12 на расстоянии 200 мм от экрана; эмаль разводили смесью 80% растворителя РКБ-1 и 20% этилового спирта до вязкости 18 с по ВЗ-4 при 20 °С. При этом ρ_v рабочего состава ЛКМ было $3 \cdot 10^6$ Ом·см, подача составляла 25 см³/мин. Результаты эксперимента следующие: наружный диаметр отпечатка 550 мм, внутренний — 170 мм, величина тока при распылении 10 мкА, напряжение на чаше — 40 кВ; распыл мелкодисперсный, равномерный.

Для испытания распылителей на пожаробезопасность была сконструирована камера, куда вмонтировали распылитель и устройство для плавного и быстрого заземления чаши. В качестве распыляемого материала были взяты этиловый спирт (минимальная энергия воспламенения W 0,14 мДж), бензин и ацетон. Последние относятся ко второй категории по воспламеняемости от электрических разрядов ($W = 0{,}18—0{,}3$ мДж) и отличаются друг от друга различной температурой вспышки. Концентрация распыленного вещества была переменной; ее плавно увеличивали от нуля до значений, превышающих верхний предел взрывоопасной концентрации (или, что то же самое, — верхний предел распространения пламени [3, с. 87]). Многократное, исчисляемое сотнями раз, плавное и быстрое присоединение остроконечного заземляющего устройства к чаше распылителя не вызвали ни одного случая воспламенения. Наблюдался коронный разряд со свечением.

Техническая характеристика РБЭ-1

Число оборотов чаши, об/мин . . .	1390
Мощность электродвигателя, Вт . .	120
Расстояние от кромки чаши до окрашиваемого изделия, мм	до 200
Диаметр факела на расстоянии 200 мм от чаши, мм	550
Подводимое на зарядное устройство напряжение, кВ	100
Питание от сети 380/220 В, 50 Гц .	

Распылитель РБЭ-1 комплектуется чашей диаметром 100 мм, шлангами для краски и кабелем (длина их определяется заказчиком); ориентировочная стоимость 500 руб.

Первые образцы распылителей были внедрены на Шяуляйском веломоторном заводе «Вайрас» в 1970 году на трех камерах электроокраски в комплекте с установкой «Факел»*. В последующие годы распылители были внедрены на Минском автозаводе, Минском рессорном заводе, Минском мотовелозаводе и других предприятиях.

Лакокрасочный материал, наносимый с помощью распылителей РБЭ-1, доводили до рекомендуемых НИИТЛП значений ρ_v, ε и вязкости; при этом наилучшее распыление достигалось при значениях ρ_v $3 \cdot 10^6—8 \cdot 10^6$ Ом·см, ε 6—7, η 19—21 с по ВЗ-4. При работе из-за плохой рихтовки подвесок часто наблюдалось соприкосновение окрашиваемой детали с чашечным распылителем; при этом никакого искрения не происходило. Однако надо помнить, что загорание в рабочей зоне может произойти не только из-за искрового разряда между распылителем и деталью, но и вследствие статического разряда, возникающего между деталью и подвеской или подвеской и конвейером при плохом контакте между ними (при плохом контакте деталь и подвеска накапливают статическое электричество, образующее при определенных условиях искровой разряд). Разряды такого рода описанная конструкция не предотвращает.

Таким образом, внедрение электростатических распылителей РБЭ-1 позволило исключить возможность искрообразования между чашей распылителя и изделием при их сближении вплоть до соприкосновения.

---

* Выпускается управлением «Автопромавтоматика».

По вопросу приобретения распылителей можно обращаться по адресу: г. Минск, ГСП, Инструментальный пер., 4. Управление «Автопромавтоматика».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубинин М. К., Еремеев Е. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 3, с. 53—57.

2. Авидон Я. Н. и др. Авт. свид. 260048. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1970, № 3, с. 68.

3. Статическое электричество в химической промышленности. Под ред. доктора технических наук профессора Н. Г. Дроздова. Л., «Химия», 1971. 208 с.

УДК 667.661.23:66.099.5

Распылитель порошковых полимерных материалов

(Краткое сообщение)

В. Е. ДУБЕНЧАК, Г. В. КСЕНОФОНТОВ

(Новосибирский институт инженеров железнодорожного транспорта)

Лабораторией пластмасс института создан новый тип распылителя ЭСН для электростатического напыления порошковых материалов. Он прост в изготовлении и эксплуатации, бесшумен в работе, для его действия не требуется сжатого воздуха (используется только один источник энергии — высоковольтная установка). Им можно напылять покрытия на проволочные, мелкие, длинномерные крупногабаритные изделия и узлы сложной конфигурации.

Распылитель (см. рисунок) представляет собой сваренную из листового термопластика конструкцию, состоящую из верхнего стакана *1* емкостью 0,2—1 дм³ и рукоятки *2*. В нижней части стакана шарнирно укреплен клапан *3*, приводимый в действие курком *4*. На клапане закреплен коронирующий электрод *5* и рыхлитель порошка *6*. Кабелем *7* распылитель подключается к высоковольтной установке*. Он приводится в действие путем включения высокого напряжения и открывания клапана.

Условием действия распылителя является непрерывное поступление на коронирующий электрод порошка по мере его расходования. Интенсивность подачи порошка на изделие регулируется величиной напряжения, размером щели, образующейся при открытии клапана*, и расстоянием от распылителя до изделия.

Производительность распылителя зависит от способности порошка полимера заряжаться электрически, величины напряжения на коронирующем электроде, от емкости стакана и способа пополнения порошком (вручную или дозатором). Так, при напылении порошковой композиции ПЭП-177 на холодные изделия и толщине покрытия 110 мкм производительность составила до 15 м²/ч.

Мобильность распылителя при эксплуатации состоит в возможности регулировать толщину пленки и в быстрой смене порошка, что важно при экспериментальных работах.

Безопасность в работе обеспечивается так же, как и в распылителях установок УЭРЦ-1 и им подобных**, у которых ток короткого замыкания находится в пределах 150—300 мкА.

Распылитель испытан в Новосибирском институте инженеров железнодорожного транспорта. Успешно наносились эпоксидные и полипропиленовые покрытия на проволоки, решетки, листы, внутреннюю и наружную поверхности емкостей и различные изделия сложной конфигурации.

Несколько опытных образцов распылителя в течение 2 лет успешно применяются в НИИЖТ для нанесения покрытий на трубы систем охлаждения, детали из электропроводного бетона, якори магнитные электромашин, металлические сетки с ячейками от 0,5 мм² и более.

* В качестве источника высокого напряжения используется аппарат франклинизации АФ-3, выходное напряжение которого (50 кВ) достаточно для работы распылителя.

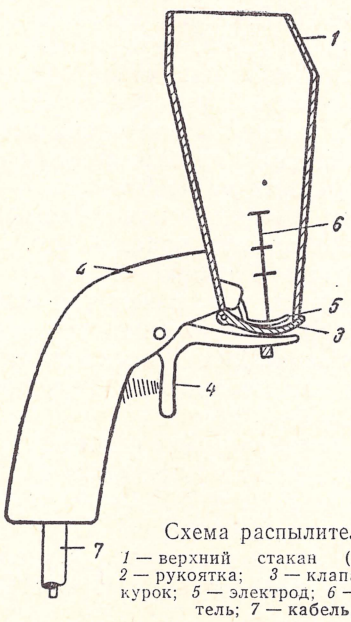


Схема распылителя:
1 — верхний стакан (бункер); *2* — рукоятка; *3* — клапан; *4* — курок; *5* — электрод; *6* — рыхлитель; *7* — кабель.

* Клапан одновременно является днищем стакана и удерживается в закрытом положении пружиной курка. Максимальная высота щели 8 мм и регулируется в пределах 0—8 мм путем нажатия на курок.

** УЭРЦ-1 изготовляет опытный завод СКБ-3 (Минск).

Обмен опытом

УДК 621.795.3:678.047.2

Окрашивание лакированных металлических деталей под цвет золота

П. И. ДЫМАРСКАЯ, И. И. СТАВНИЦЕР, А. П. ЭЙЧИС, И. Б. ХАРУТА, С. Б. ЧЕРНЯХОВСКАЯ
(УКРНИИМЕСТПРОМ, Киев)

Декорирование стальных деталей покрытиями (Пк), имитирующими цвет золота и латуни, широко применяется при отделке электротехнических изделий, мебельной и кожгалантерейной фурнитуры, сувениров и других изделий. Тем не менее методов, позволяющих получать желаемые эффекты, немного.

Электролиты, используемые для электроосаждения латуни и бронзы, нестабильны в работе, дают Пк с различными оттенками, что затрудняет контроль качества и комплектовку изделий [1—4]. Эти и другие недостатки послужили причиной того, что процессы латунирования и бронзирования редко применяются для нанесения защитно-декоративных Пк. Единственный широко распространенный метод придания стальным деталям желтого цвета различных оттенков — это меднение с последующим электрохимическим окрашиванием меди [5]. Заключительной операцией как при электрохимическом окрашивании, так и в случае декоративного бронзирования и латунирования, является лакирование бесцветным лаком. Были сделаны попытки применения **окрашенных** лаков для получения золотистых Пк. Однако при их использовании любые неровности пленки по толщине (в особенности присущие деталям сложной конфигурации) ведут к разнотонности. Более перспективным методом получения цветных лаковых пленок может быть окраска отвержденных лаковых Пк в водных растворах красителей [6, 7].

Целью излагаемой работы явилось исследование возможности окрашивания пленок лаков разных типов красителями и разработка режимов крашения. Были опробованы кислотные, основные, катионные, активные и дисперсные красители. Растворы крашения составлялись в соответствии с рекомендациями по окраске тканей и пластмасс [8; 9, с. 246—270]. Опыты проводились на стальных образцах 30×40 мм и деталях электроосветительной арматуры, покрытых блестящим никелем. Интенсивность окраски лаковых пленок оценивалась на фотоколориметре ФЭК-М путем измерения оптической плотности лакированных, окрашенных стеклянных пластинок 25×75 мм. Режим крашения подбирался на Пк из меламино-формальдегидного лака УВЛ-3; другие Пк окрашивались аналогично.

При этом исходили из того, что условия крашения должны быть как можно более мягкие, исключающие ухудшение адгезии.

Было установлено, что лаковые пленки хорошо окрашиваются в растворах дисперсных красителей независимо от их химической классификации (азокрасители, антрахиноновые и др.). Другие красители или совсем не окрашивают Пк (кислотные, активные), или дают очень светлые оттенки (основные, катионные).

Растворы дисперсных красителей готовились следующим образом. Взвешенное количество красителя растиралось в ступке с порошком «Новость» (1—2 г/л), затем добавлялась горячая вода до нужного объема. Предполагалось [8] вводить в раствор крашения и бензиловый спирт, однако мы убедились, что последний вызывает набухание и даже отслаивание пленки от подложки. Наряду с «Новостью» испытывались другие анионоактивные и неионогенные ПАВ: ОС-20, оксамид-5, моноэтаноламин, синтанол ДС-10, сульфонол НП-3, ОП-7, ОП-10 и др. Оказывая различное влияние на солюбилизацию красителей и гидрофильность пленки, они по-разному влияют на интенсивность и яркость окраски. Наибольшая интенсивность окраски обеспечивается в присутствии «Новости».

Исследование влияния концентрации красителей C на интенсивность окраски (рис. 1) показало, что с увеличением C скорость роста оптической плотности D снижается, причем чем ниже температура и меньше время крашения, тем раньше наступает уменьшение dD/dC. Максимальная интенсивность окраски при прочих равных условиях достигается, если $C=3$—$3{,}5$ г/л.

Увеличение температуры t и времени крашения τ приводит к линейному возрастанию D. Так, при повышении температуры на 20° (от 60 до 80 °С) в растворе дисперсного оранжевого (С=4 г/л, $\tau=60$ с) D увеличивается примерно вдвое, а увеличение времени выдержки с 20 до 60 с ($t=80$ °С) приводит

к возрастанию D с 0,12 до 0,22. Таким образом, температурный фактор оказывает большее влияние, чем временной. Окраска при температурах ниже 60 °С и времени, меньшем 20 с, технологически нецелесообразна.

Кроме отмеченных выше были опробованы следующие дисперсные красители: желтый 3, желтый 6З, коричневый и красно-коричневый. Все они позволяют окрашивать лаковые пленки под цвет золота или латуни при самостоятельном использовании. Гамма различных оттенков желтого цвета может быть значительно расширена совмещением, например желтого 3 и желтого 2К с оранжевым, коричневого с алым и т. д.

На основании полученных в работе данных принят следующий состав раствора крашения (г/л): краситель — 3—3,5; «Новость» — 1—2. Режим окрашивания: температура 70—80 °С, время 40—60 с. Затем следует промывка деталей в воде и сушка при 40—50 °С. По этой технологии были окрашены Пк из лаков НЦ-930 (нитроцеллюлозный), АК-113 (полиакриловый), Э-4100 (эпоксидный), УР-231 (полиуретановый) и лаковые пленки, электроосажденные из водного раствора смолы ВАМФ (алкидно-меламиноформальдегидная). Установлено, что пленки равномерно окрашиваются, однако кинетика включения красителей различная (рис. 2). Кроме того, одни и те же красители на разных пленках дают различные оттенки цвета; например, на эпоксидных Пк цвета́ получаются тусклые и бледные. Причина заключается в разной природе, структуре, плотности и пористости пленок. Следовательно, в производственных условиях режим крашения нужно уточнять для каждого конкретного случая. Необходимо отметить, что толщина Пк для получения ровных интенсивных оттенков должна быть не менее 4—5 мкм.

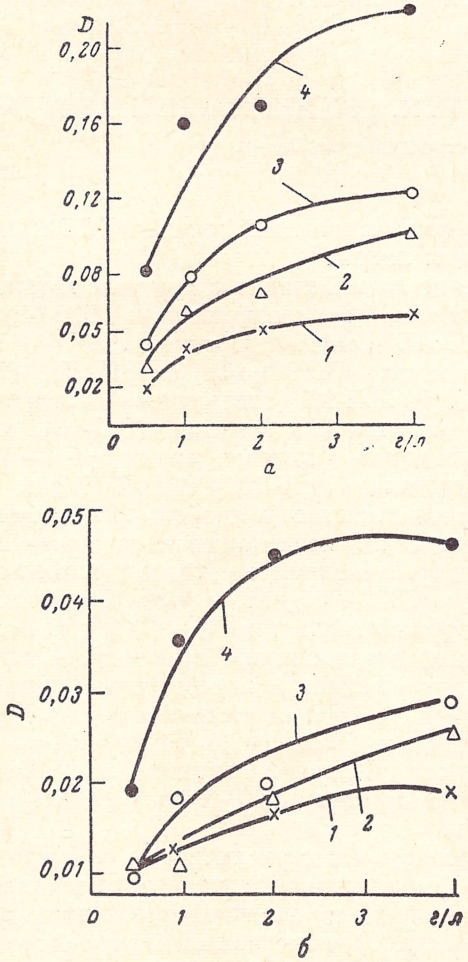


Рис. 1. Зависимость оптической плотности D лакового покрытия от концентрации дисперсного оранжевого Ж (*а*) и дисперсного желтого прочного 2К (*б*):
1, 2 — 60 °С, 20 и 60 с соответственно; *3, 4* — 80 °С, 20 и 60 с.

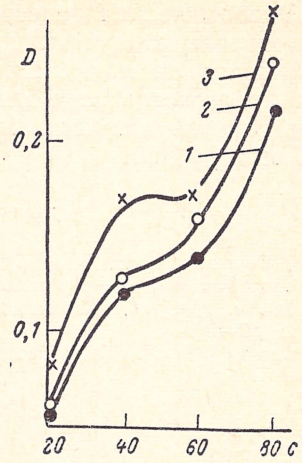


Рис. 2. Зависимость оптической плотности лакового покрытия от времени крашения в растворе дисперсного оранжевого Ж (C = 3 г/л, t = 70 °С):
1 — УВЛ-3; *2* — НЦ-930; *3* — УР-231.

Таким образом, одним из методов получения на металлах Пк под цвет золота и латуни является блестящее никелирование или цинкование с последующей лакировкой и окраской отвержденных пленок в растворах красителей.

Для поверхностной окраски отвержденных лаковых пленок в желтый цвет различных оттенков рекомендуются следующие дисперсные красители: желтый 3 (ТУ ДбХЗ П-142—61), желтый прочный 2К (СТУ 77-21-201—65), оранжевый Ж (ТУ ДбХЗ П-154—62), коричневый (ТУ МХП 3733—53). Первые три изготовляет Дербеневский химзавод, последний — Рубежанский химический комбинат.

Светостойкость перечисленных красителей согласно испытаниям, проведенным в НИОПИК, оценивается в 5—6 баллов по 8-балльной системе.

Описанный способ окраски лаковых Пк опробован в производственных условиях на Львовском заводе электроосветительной арматуры. Детали люстр и настольных ламп, покрытые блестящим никелем, лакировались методом окунания лаком УВЛ-3, который высушивали 50 мин при 120 °С. Затем детали окрашивались «под латунь» в водном растворе с температурой 70—80 °С, содержащем красители дисперсный желтый прочный 2К и оранжевый Ж (соответственно 3 и 1 г/л) и «Новость» 1 г/л. Длительность выдержки 40—50 с.

Однотонность окраски различных деталей (рожки, стойки, крышки) обеспечивается тем, что при разной толщине лакового Пк — от 10 до 15 мкм толщина окрашенного слоя всегда постоянна и составляет всего 3—4 мкм. Адгезия и другие эксплуатационные свойства пленок УВЛ-3 после крашения не ухудшились.

Экономическая целесообразность внедрения окраски отвержденных Пк взамен электрохимического окрашивания меди подтверждается расчетом. Так, на Львовском заводе электроосветительной арматуры годовой экономический эффект составит 12—15 тыс. рублей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич И. Е. В кн.: Некоторые вопросы теории и практики использования в гальванотехнике неядовитых электролитов. Казань, Химико-технологический институт, 1964, с. 89—90.
2. Иванов А. Ф., Гинцберг С. А., Погребенский А. А. Авт. свид. 159082. «Бюллетень изобретений и товарных знаков», 1963, № 23, с. 67.
3. Степанов С. Г., Сухова Г. А., Мацоян Э. Б. Авт. свид. 150726. «Бюллетень изобретений», 1962, № 19, с. 52.
4. Эйчис А. П. и др. Авт. свид. 160065. «Бюллетень изобретений и товарных знаков», 1964, № 2, с. 12.
5. Дымарская П. И., Эйчис А. П. В кн.: Культурно-бытовые изделия. Киев, «Техніка», 1970, с. 29—31.
6. Эйчис А. П., Ставницер И. И. В кн.: Культурно-бытовые изделия, Киев, «Техніка», 1967, с. 9—12.
7. Япон. пат. 21698, 1972.
8. Сергеева З. И. Крашение пластмасс. Серия: Научно-технический опыт, ЛДНТП, 1965. 8 с.
9. Красители для текстильной промышленности (колористический справочник под ред. А. Л. Бяльского и В. В. Карпова). М., «Химия», 1971. 312 с.

УДК 667.657.2:66.018

Стойкость модифицированных этинолевых покрытий в агрессивных шахтных средах

(Краткое сообщение)

В. И. ШАГАЙДЕНКО, П. И. МУЧНИК, Т. А. ХАДЖАЙ, Н. И. СЕМИКИНА, Н. И. АНТОНОВА

(ВНИИ организации и механизации шахтного строительства, Харьков)

Для защиты от коррозии малоуглеродистых сталей в шахтных условиях (влажная атмосфера, каплепадение воды с pH 1—10) испытывались покрытия (Пк) на основе лака этиноль, модифицированного низкомолекулярной эпоксидной смолой ЭД-16, перхлорвиниловой эмалью ХСЭ-23 и каменноугольным лаком.

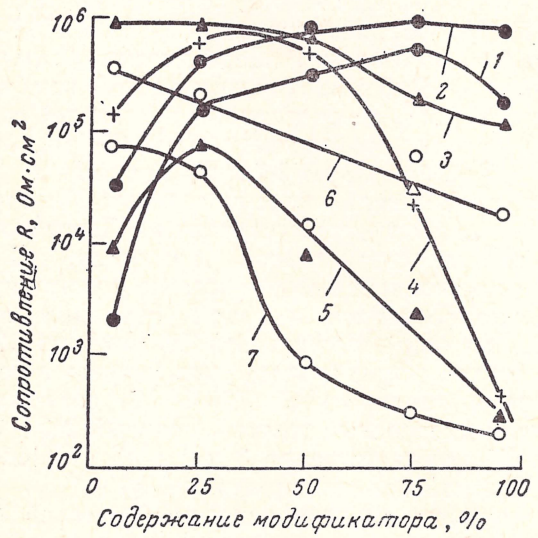


Рис. 1. Сопротивление покрытий после 3 мес испытаний в шахтных водах в зависимости от количества вводимого модификатора:

1 — система ВНЭП в среде pH 1; *2* — то же pH 7 и 10; *3* — система ВНХВ в среде pH 7 и 10; *4* — то же pH 3,2; *5* — система ВНХВ в среде pH 1; *6* — система ВНБТ в среде pH 3,2; *7* — система ВНБТ в среде pH 1.

Смешение лака этиноль с другими компонентами производилось в соотношениях 90 : 10; 75 : 25; 50 : 50; 25 : 75 и 10 : 90. Составы с ЭД-16 названы соответственно ВНЭП-10, ВНЭП-25, ВНЭП-50, ВНЭП-75, ВНЭП-90 (отвердителя — полиэтиленполиамина вводили 10% от массы ЭД-16), составы с каменноугольным лаком марки «А» — ВНБТ-10 и т. п., с эмалью ХСЭ-23 — ВНХВ-10 и т. п.

Для оценки защитных свойств Пк проведены емкостно-омические исследования на мосте Р-568 по методике, приведенной в работе*, и их водонабухание по ОСТ 10086—39 МИ-32. Пк наносились в три слоя общей толщиной 60—80 мкм. Для электрохимических исследований образцы испытывались полным погружением в агрессивные шахтные воды с pH 1; 3,2; 7; 10 с периодическим высушиванием в естественных условиях (1 ч/сут). В процессе испытаний определялись значения сопротивления и емкости на частотах 600, 2100 и 9700 Гц; 21, 71 и 101 кГц.

Установлено, что с увеличением содержания эмали ХСЭ-23 и каменноугольного лака в Пк снижается сопротивление и увеличивается емкость окрашенного металла. Лучшие защитные свойства во всех шахтных средах показали этинолево-эпоксидные составы ВНЭП-50 и ВНЭП-75. Вообще снижение защитных свойств Пк происходит в следующем по-

* Погуляй В. Е., Михайловский Ю. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 2, с. 34—37.

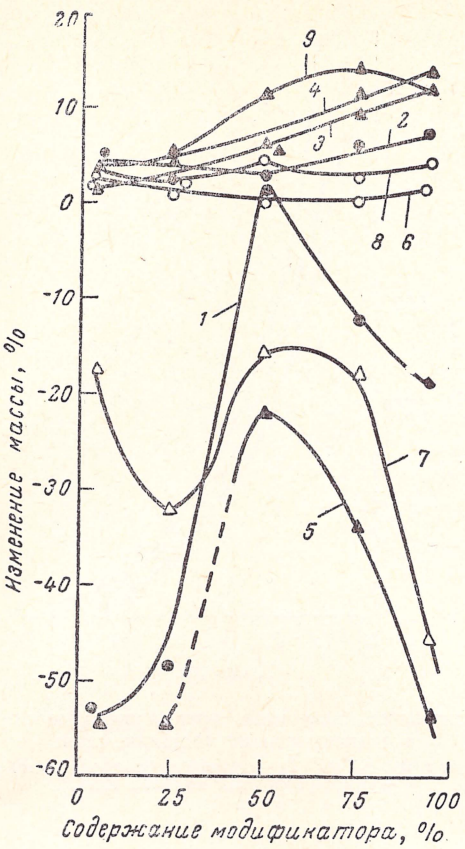


Рис. 2. Изменение массы покрытий после 1 мес испытаний в агрессивных шахтных водах в зависимости от количества вводимого модификатора: *1*, *2* — ВНЭП (pH 1 и 7); *3—5* — ВНБТ (pH 1; 3,2 и 10; 7); *6—9* — ВНХВ (pH 1; 10; 3,2; 7) (*1—7* см. рис. 1).

рядке: ВНЭП-50, ВНЭП-75, ВНЭП-90, ВНХВ-25, ВНБТ-25, ВНХВ-50, ВНХВ-75, ВНЭП-10, ВНХВ-10, ВНБТ-50, ВНБТ-75 и т. д. Для применения в средах с pH 3,2 и 10 можно рекомендовать все составы этинолево-эпоксидной системы (кроме ВНЭП-10, ВНХВ-25, и ВНХВ-50). Составы с максимальным содержанием этиноля (ВНБТ-10, ВНЭП-10, ВНХВ-10) нестойки в кислой среде, но хорошо сохраняют защитные свойства в нейтральной и щелочной.

В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены значения сопротивления Пк и изменения их массы во времени в зависимости от состава. Другими емкостно-омическими исследованиями установлено (за недостатком места графики и пр. не приводятся), что между сопротивлением окрашенного металла и тангенсом угла наклона прямой $\lg R(\lg f)$ существует общая для всех исследованных Пк связь, независимо от состава Пк, срока испытаний и pH среды; однозначная связь для каждой частоты существует и между сопротивлением и емкостью окрашенного электрода.

Области расположения точек кривых $\lg R(\lg f)$ и $\lg R(\lg C)$ для окрашенного и незащищенного металла не совпадают, это указывает на то, что емкостно-омические исследования описывают диффузионные свойства лакокрасочной пленки, а не поляризационное сопротивление эффективного железного электрода.

Опытно-промышленная проверка в течение 2,5 лет покрытий ВНЭП и ВНХВ в стволе шахты комбината «Донбассантрацит» показала эффективность состава ВНЭП-50.

УДК 63:62-182.3:620.197.6

Стойкость лакокрасочного покрытия сельскохозяйственных машин в условиях эксплуатации

Б. П. ЯКОВЛЕВ, В. В. ГОРЛО, Г. Д. ГЛАВАЦКИЙ
(Сибирский филиал ГОСНИТИ, Красноярск)

Лакокрасочное покрытие (Пк) большинства сельскохозяйственных машин по установившейся практике не восстанавливается. При ускоренных испытаниях проверить воздействие всех факторов, вызывающих разрушение Пк в условиях рядовой эксплуатации машин, практически невозможно. Наиболее достоверную информацию можно получить, исследуя Пк серийных машин, находившихся в работе, что пока сделано только по некоторым зерноуборочным комбайнам*. В данной статье представлены результаты исследования Пк серийных машин, широко используемых в сельском хозяйстве.

Для определения защитных свойств Пк обследовали окрашенные поверхности новых машин и проработавших в хозяйствах различные сроки — от одного года до списания. Состояние Пк изучали на 130 сельскохозяйственных машинах выпуска 1966—1972 годов. Все обследованные машины были окрашены в соответствии с технологией заводов-изготовителей красно-коричневой эмалью ПФ-133 по грунтовке ГФ-020. Эксплуатировались машины в хозяйствах Сибири, содержались на открытых площадках по правилам хранения сельскохозяйственной техники. Для оценки стойкости определяли (в % к общей площади машин) площадь разру-

* Северный А. Э. Диссертация. Московский институт инженеров сельскохозяйственного производства им. В. П. Горячкина, 1968; Северный А. Э., Ромашов В. Е. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 5, с. 60—64.

шенного Пк на машинах, проработавших 2 сезона. Изменение защитных свойств Пк в зависимости от возраста машины изучали на образцах (50×50 мм) в условиях лаборатории. Образцы вырезали из облицовки новых машин и проработавших в хозяйствах различные сроки. На каждом образце определяли блеск, сплошность, качество адгезии и толщину Пк. Параметры определяли путем математической обработки статистических данных с использованием ЭВМ «Наири». Изменение блеска Пк в зависимости от возраста машины определяли фотометром ФМ-58, сплошность — по методике, описанной в работе*; адгезию оценивали по состоянию Пк после сетчатого надреза. Толщину слоя замеряли на специальном приспособлении индикаторной головкой, позволяющей проводить замеры с точностью до 1 мкм.

Результаты обследования окрашенных поверхностей показывают, что Пк сельскохозяйственных машин подвергается трем видам разрушения: абразивному, под действием жидких агрессивных сред и солнечной радиации. В течение первых двух лет пребывания машин в работе на плугах, сеялках, культиваторах и других машинах, Пк которых подвергается только абразивному износу, разрушается 30—40% окрашенной поверхности (табл. 1). На

Таблица 1

Машина	Площадь окрашенной поверхности новой машины, м²	Толщина покрытия, мкм	Площадь разрушенного покрытия после 2 сезонов работы, м²	Разрушенное покрытие, %
Комбайн силосоуборочный КС-2,6	164,2	38	81,5	49,6
Подборщик-копнитель ПКС-2М	102,4	34	47,5	46,6
Комбайн картофелеуборочный ККУ-2	98,3	44	48,1	49,0
Разбрасыватель минеральных удобрений РУМ-3	67,2	53	33,8	50
Сеялка кукурузная СКНК-6	44,6	43	21,6	48
Сеялка зерновая СЗП-24	41,2	42	15,9	33,8
Разбрасыватель минеральных удобрений РТТ-4,2	37,4	52	18,6	49,8
Плуг ПЛН-6-35	23,9	41	8,3	34,9
Культиватор КРН-3,5	11,7	34	4,7	40,2

разбрасывателях минеральных удобрений, силосоуборочных и картофелеуборочных комбайнах (их покрытия, кроме абразивного износа, подвергаются еще и воздействию водных растворов солей и сока растений) площадь разрушенного Пк достигает 50%. Данные табл. 1 свидетельствуют о низких эксплуатационных свойствах Пк, используемого в настоящее время для окраски сельскохозяйственных машин. Неустойчивость Пк к абразивному износу приводит к тому, что уже после 2 рабочих сезонов площадь разрушенного Пк на металлических поверхностях достигает десятков квадратных метров.

Представленные в табл. 2 результаты изучения окрашенных поверхностей, подвергающихся воздей-

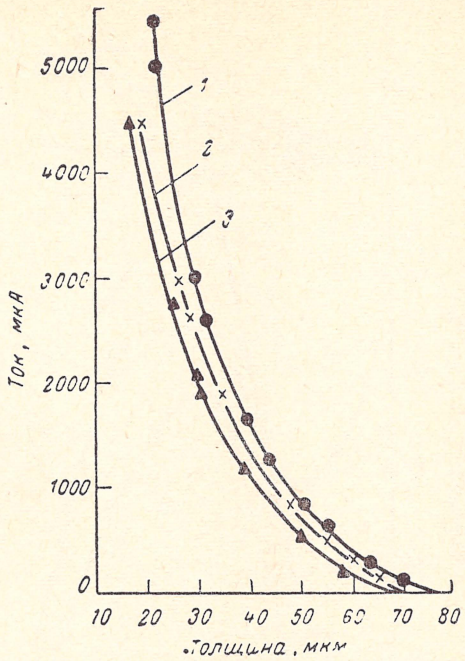


Рис. 1. Изменение силы тока, проходящего через покрытие, в зависимости от толщины слоя:
1 — сеялка зерновая СУ-24; *2* — картофелеуборочный комбайн ККУ-2; *3* — силосоуборочный комбайн КС-2,6.

ствию жидких агрессивных сред, позволяют заключить, что значительные разрушения Пк наблюдаются у силосоуборочных и картофелеуборочных комбайнов с третьего года эксплуатации, а у разбрасывателей минеральных удобрений — со второго. Полная потеря защитных свойств Пк у силосоуборочных и картофелеуборочных комбайнов наблюдается к шестому году эксплуатации, у разбрасывателей минеральных удобрений — через 3—4 года. В то же время Пк машин, не подвергающихся воздействию жидких агрессивных сред (зерновые сеялки, сажалки, плуги и т. п.), остается атмосферостойким и не теряет адгезионных свойств практически в течение всего срока службы машин.

Известно*, что для достижения сплошности и получения Пк, способного эффективно защищать металл, необходимо, чтобы толщина его была больше так называемой критической толщины. Результаты наших исследований (рис. 1) позволяют сделать заключение, что полная сплошность Пк на различных машинах наступает при толщине слоя 65—70 мкм. Как видно из рисунка, увеличение толщины Пк приводит к резкому снижению силы тока, что указывает на сокращение количества пор в слое. Полное прекращение доступа жидких реагентов сквозь Пк наблюдается при 65—70 мкм; эта толщина и является критической для Пк на необработанной поверхности тонколистовой стали. Результаты обработки статистических данных (см. табл. 1) показывают, что ни на одной из машин Пк не достигает

* Оржаховский М. Л., Звягинцева Н. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 5, с. 52—57.

* Оржаховский М. Л., Звягинцева Н. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 5, с. 52—57; Ницберг Л. В., Якубович С. В., Колотыркин Я. М. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 1, с. 13—18.

Таблица 2

Машины	Показатели качества покрытия	Время эксплуатации машин, годы						
		1	2	3	4	5	6	7
Разбрасыватель минеральных удобрений РТТ-4,2	Степень разрушения	Точки коррозии	Точки коррозии	Разрушено 40% Пк	Разрушено 45% Пк	Разрушено 50% Пк	Разрушено 60% Пк	Сплошная коррозия по всей поверхности Пк
	Адгезия	У*	П*	П	П	П	П	разрушено
Комбайн силосоуборочный КС-2,6	Степень разрушения	Разрушений нет	Разрушений нет	Точки коррозии	Сплошные точки коррозии	Сплошные точки коррозии	Участки разрушенного Пк	Участки разрушенного Пк
	Адгезия	У	У	У	П	П	П	П
Комбайн картофелеуборочный ККУ-2	Степень разрушения	Разрушений нет	Разрушений нет	Точки коррозии	Отслаивание Пк	Отслаивание Пк	Сплошное отслаивание Пк, коррозия	Сплошное отслаивание Пк, коррозия
	Адгезия	У	У	У	П	П	П	П
Картофелесажалка СН-4Б	Степень разрушения	Разрушений нет	Разрушений нет	Отдельные точки коррозии	Точки коррозии	Точки коррозии	Точки коррозии	Точки коррозии по всей поверхности
	Адгезия	X*	X	X	X	X	X	У
Сеялка зерновая СУ-24	Степень разрушения	Разрушений нет	Разрушений нет	Отдельные точки коррозии	Отдельные точки коррозии	Точки коррозии	Точки коррозии	Точки коррозии по всей поверхности
	Адгезия	X	X	X	X	X	X	У

* X—хорошая адгезия; П—плохая; У—удовлетворительная.

необходимой толщины и составляет всего 35—50 мкм. Недостаточная толщина является главной причиной быстрого разрушения Пк силосоуборочных и картофелеуборочных комбайнов и машин для внесения минеральных удобрений.

Разрушение Пк под действием солнечной радиации начинается с первого года пребывания машин в работе и характеризуется потерей блеска (рис. 2); за 100% принят блеск Пк новых машин. Наиболее интенсивно снижение блеска (до 20%) происходит в течение первых 3 лет. К 6—7 годам эксплуатации Пк блеск полностью исчезает. Как показали результаты опытов, потеря блеска характеризуется определенной зависимостью, полученной путем обработки на ЭВМ статистической информации:

$$\gamma_{(\alpha)} = A \cdot B^t \qquad (1)$$

где $\gamma_{(\alpha)}$ — число, характеризующее изменение блеска поверхности при ее наклоне на угол $\alpha = 22{,}5°$; A, B — коэффициенты, учитывающие характер изменения блеска; t — время работы машины, годы.

На основании результатов обработки статистических данных по различным машинам получено следующее уравнение регрессии, которое с 95%-ной доверительной вероятностью описывает изменение блеска Пк сельскохозяйственных машин в зависимости от времени их эксплуатации:

$$\gamma_{(\alpha)} = 131{,}679 \cdot 0{,}573$$

С помощью уравнения (2) можно рассчитывать скорость изменения блеска Пк эмалью ПФ-133 машин и механизмов, эксплуатируемых в открытой атмосфере сельской местности.

Результаты работы показывают, что используемое для окраски сельскохозяйственных машин покрытие (2 слоя эмали ПФ-133 по грунтовке ГФ-020, общей толщиной порядка 45 мкм) не обеспечивает надежной защиты деталей в условиях рядовой эксплуатации машин и через 2 года разрушается на 40—50% поверхности.

Для обеспечения надежной защиты машин возможны несколько путей:

— при существующей технологии окраски долж-

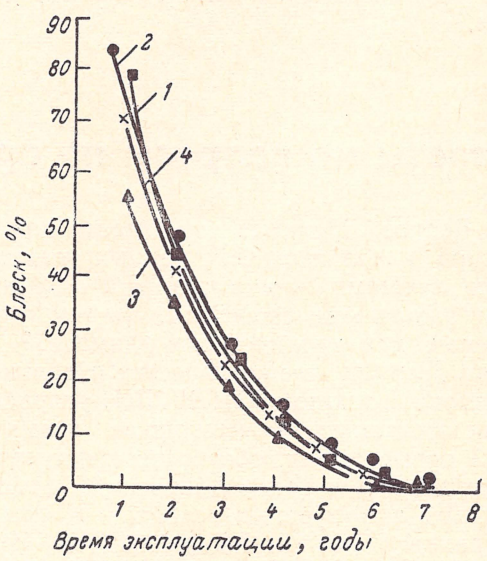


Рис. 2. Изменение блеска покрытия в зависимости от времени работы машин:
1—3 — см. рис. 1; *4* — картофелесажалка СН-4Б.

на быть организована систематическая ремонтная окраска поврежденных мест покрытия;

— толщина покрытия на новых машинах должна быть не менее 70 мкм;

— нужно создать для сельскохозяйственной техники краски, обладающие не только хорошей атмосферостойкостью, но и повышенной прочностью к абразивному износу, действию минеральных удобрений и соку растений; срок службы покрытий такими красками должен равняться сроку службы машин. Это не относится к таким машинам, как зерновые сеялки, сажалки, плуги и пр., которые можно окрашивать в соответствии с ГОСТ 5282—64 «Машины сельскохозяйственные. Окраска».

Выбор оптимального пути должен определиться в результате сопоставления всех технических и экономических факторов в сферах производства и эксплуатации.

УДК 667.6:621.798.1

Окраска фляг в тарном цехе лакокрасочного завода

(Краткое сообщение)

Б. И. КАЗАНКОВ

(Ярославский химический комбинат)

Раньше в тарных цехах нашего комбината окраска наружной поверхности фляг производилась в камерах электростатической окраски с помощью шести стационарных чашечных распылителей марки ЭР-1М. Распылители располагались по высоте окрашиваемого изделия с двух сторон конвейера. Подача лакокрасочного материала осуществлялась шестью дозаторами насосного типа из краскораздаточного бачка.

Окраска стационарными распылителями не обеспечивала хорошего качества покрытия: имелись потеки и непрокрашенные участки, особенно в узких и глубоких местах (передний и задний кронштейны, карабин, крышка).

В настоящее время стационарные распылители заменены механизмами перемещения с горизонтальными распылителями конструкции НИИТавтопрома. В качестве распыляющего устройства используется чаша с боковой подачей эмали, диаметром 100 мм.

Окраска производится при движении фляги в окрасочной камере на цепном конвейере двумя горизонтальными распылителями, каждый из которых укреплен на своем механизме перемещения. Распылители совершают вертикальные возвратно-поступательные движения по всей высоте фляги.

Замена шести стационарных распылителей двумя подвижными улучшила качество окраски тары: сократилось число распылителей и дозаторов, значительно упростилось обслуживание и уход за установками. Расход лакокрасочного материала снизился в среднем на 15—20%, что дало условно-годовой экономический эффект по двум камерам окраски около 30 тыс. руб.

Предполагается существующие неподвижные подвески заменить на вращающиеся, что позволит перейти на окраску тары одним механизмом перемещения с двумя распылителями. Это даст возможность значительно уменьшить размеры окрасочной камеры.

Ответы на вопросы по применению лакокрасочных материалов

522. Вопрос. Имеются ли эмали для окраски тракторов и сельскохозяйственных машин, обладающие лучшими, чем эмали ПФ-133, декоративными и защитными свойствами (в том числе рекомендуемые для тропического климата)?

Ответ. Для улучшения качества отделки сельскохозяйственной техники ГИПИ ЛКП разработал взамен применяемых в настоящее время эмалей ПФ-133 новые эмали, обеспечивающие лучший декоративный вид и более длительный срок службы покрытий в атмосферных условиях. К ним относятся: акриловая эмаль АС-182 (ГОСТ 19024—73), алкидно-силиконовая эмаль ПФ-188 (ВТУ НЧ-2118—69), этрифталевая эмаль ЭТФ-199 (ВТУ НЧ-21033—70). Эмали АС-182 и ПФ-188 могут применяться также для окраски машин, поставляемых в страны с тропическим климатом.

Эмали прошли широкие производственные испытания на заводах тракторного и сельскохозяйственного машиностроения. В настоящее время эмали АС-182 уже внедрены на Харьковском и Челябинском тракторных заводах, а эмаль ЭТФ-199 внедряется на заводе «Ташсельмаш».

523. Вопрос. Можно ли устранить «риски» от кисти при ремонтной кистевой подкраске нитроэмалью НЦ-11?

Ответ. При кистевой подкраске эмаль НЦ-11 следует разводить до рабочей вязкости растворителем № 650 (примерное соотношение — 70 г растворителя на 100 г эмали). После высыхания покрытие

шлифуют водостойкой шкуркой, опрыскивают нитрорастворителем № 648, вновь шлифуют пастой № 289, затем полируют полировочной пастой № 290 и протирают полировочной водой.

524. Вопрос. Какая система покрытия рекомендуется при окраске перхлорвиниловыми материалами наружной поверхности емкости для хранения серной кислоты 20%-ной концентрации?

Ответ. Работами НПО «Лакокраспокрытие» установлено, что при постоянном воздействии атмосферы, содержащей сернистый газ, и случайном кратковременном обливе 20%-ным раствором серной кислоты выдержало двухлетнюю эксплуатацию покрытие, состоящее из 2 слоев грунтовки ХС-010, 3 слоев эмали ХСЭ и 2 слоев лака ХСЛ. Междуслойная сушка — 1 ч при 18—23°С, сушка комплексного покрытия — 10—15 сут.

525. Вопрос. Каким лакокрасочным материалом можно защитить внутреннюю поверхность емкости от воздействия 10%-ного раствора поваренной соли, имеющего температуру 10—20 °С?

Ответ. В таких условиях стойкой (срок службы до 5 лет) является следующая система перхлорвинилового покрытия:

1. Грунтовка ХС-010 — 2 слоя.
2. Состав для защиты сварных швов (лак ХСЛ 30%, диабазовая мука 70%).
3. Лак ХСЛ с подцветкой (для нечетных слоев — 5—10% серой эмали ХС-710, для четных — 5—10% коричневой грунтовки ХС-010) — 10 слоев. Разная подцветка производится с целью облегчения контроля за количеством слоев.
4. Лак ХСЛ-2 слоя.

Междуслойная сушка — 2 ч при 18—23 °С, сушка комплексного покрытия — 10 сут.

526. Вопрос. Чем можно защитить алюминиевые детали электроаппаратуры, эксплуатирующейся в условиях сланцеперерабатывающих производств? Поверхности этих деталей подвергаются воздействию сероводорода, углекислого и сернистого газов и паров бензина.

Ответ. Для таких условий применяется перхлорвиниловое покрытие, состоящее из грунтовки АК-070 (2 слоя) или ФЛ-03-Ж (1 слой) и эмали ХВ-113 или ХВ-16 (3 слоя). Перед эксплуатацией необходима выдержка покрытия не менее 10 сут. Срок службы — не менее 3 лет.

527. Вопрос. Каким лаком в условиях строительных площадок целесообразно производить защиту смонтированных алюминиевых витражей?

Ответ. Работами НПО «Лакокраспокрытие» установлена возможность защиты алюминиевых витражей двумя слоями пентафталевого лака ПФ-170 или акрилового лака АК-113.

А. С. Крессова

Стандарты и ТУ

Перечень изменений, внесенных в ТУ на продукцию лакокрасочной промышленности и утвержденных В/О «Союзкраска» в марте—апреле 1974 года

ПРОДОЛЖЕНИЕ

Номер ТУ	Наименование материала	Номер изменения и дата его утверждения
ТУ 6-10-542—66	Эмаль КО-97 белая	Изменение № 4 от 29/III—74
ТУ 6-10-1160—71	Эмали ХС-5103 маркировочные	Изменение № 1 от 26/III—74
ТУ 6-10-1240—72	Раствор смолы ХПФ п/в-К-60	Изменение № 1 от 14/III—74
ТУ 6-10-1022—70	Смола меламино-формальдегидная К-421-02	Изменение № 1 от 4/IV—74
ТУ 6-10-1262—72	Банки металлические для лакокрасочной продукции	Изменение № 1 от 8/IV—74
ТУ 6-10-1132—71	Уплотнительная мастика	Изменение № 2 от 18/IV—74

Перечень ТУ на продукцию лакокрасочной промышленности, утвержденных В/О «Союзкраска» в марте—апреле 1974 г.

Наименование материала в соответствии с ГОСТ 2825—73	Номер ТУ	Взамен ТУ	Срок	
			введения	действия
Лак МЛ-040	ТУ 6-10-624—74, утв. 1.IV—74	МРТУ 6-10-624—66	1.V—74	До 1.V—79
Лак ГФ-0123 полуфабрикатнный	ТУ 6-10-633—74, утв. 21.III—74	ТУ 6-10-633—66	1.V—74	До 1.V—79
Лак ХС-563	ТУ 6-10-1433—74, утв. 18.IV—74	ВТУ НЧ № 3177—68	1.VI—74	До 1.I—76
Лак ЭП-524	ТУ 6-10-618—74, утв. 20.III—74	МРТУ 6-10-618—66	1.V—74	До 1.V—79
Лак ЭЦ-959	ТУ 6-10-961—74, утв. 26.III—74	МРТУ 6-10-691—67	1.V—74	До 1.V—79
Лак кабельный ЭЦ-9101	ТУ 6-10-1428—74, утв. 25.III—74	ТУ МХП 2375—50	1.V—74	До 1.V—79
Эмали ЭТ-199 различных цветов	ТУ 6-10-1440—74, утв. 23.IV—74	ВТУ НЧ № 21033—70	1.IV—74	До 31.XII—75
Эмали НЦ-246 различных цветов	ТУ 6-10-609—74, утв. 22.IV—74	МРТУ 6-10-609—66	1.V—74	До 1.V—79
Эмаль ЭП-586	ТУ 6-10-1437—74, утв. 12.IV—74	ВТУ ОП-312—68	1.VI—74	До 1.VI—79
Эмаль КО-828 термостойкая алюминиевая	ТУ 6-10-930—74, утв. 1.IV—74	ТУ 6-10-930—70	1.V—74	До 1.V—79
Эмаль МЛ-1110 различных цветов	ТУ 6-10-1102—74, утв. 21.III—74	ТУ 6-10-1102—71	1.V—74	До 1.V—79
Эмаль ФА-5104	ТУ 6-10-926—74, утв. 10.IV—74	ТУ 6-10-926—70	1.V—74	До 1.V—79
Грунтовка фенольно-формальдегидная ФЛ-053	ТУ 6-10-646—74, утв. 22.IV—74	ТУ 6-10-646—67	1.VI—74	До 1.VI—79
Грунтовка ЭФ-083	ТУ 6-10-880—74 утв. 25.III—74	ТУ 6-10-880—71	1.V—74	До 1.V—79
Грунтовка ФЛ-093	ТУ 6-10-889—74, утв. 18.III—74	ТУ 6-10-889—72	1.V—74	До 1.V—79
Краска водоэмульсионная Э-ВА-29 серебристо-серая	ТУ 6-10-1436—74 утв. 12.IV—74	ТУ 6-10-170—67	1.VI—74	До 1.VI—79
Растворитель Р-563	ТУ 6-10-1434—74, утв. 18.IV—74	ВТУ НЧ-3180—68	1.VI—74	До 1.I—76
Отвердитель № 4	ТУ 6-10-1429—74, утв. 1.IV—74	ВТУ ГИПИ-4 № 5129—65	1.V—74	До 1.V—79
Отвердитель И-6М	ТУ 6-10-1438-74, утв. 18.IV—74	ВТУ № 16-95—71	1.IV—74	До 1.VI—79
Смола меламино-формальдегидная водорастворимая ВМЛ-2	ТУ 6-10-1432—74, утв. 12.IV—74	ВТУ ГИПИ ЛКП № 1716—64	12.IV—74	До 1.I—76
Смола Э-41 в растворе	ТУ 6-10-607—74, утв. 21.III—74	МРТУ 6-10-607—66	1.V—74	До 1.V—79
Смола эпоксидная Э-49	ТУ 6-10-606—74, утв. 4.III—74	МРТУ 6-10-606—66	1.V—74	До 1.V—79
Смолы феноло-формальдегидные 101К и 101ЛК	ТУ 6-10-1261—74, утв. 18.IV—74	ТУ 6-10-1261—68	1.V—74	До 1.VI—79
Смола меламино-формальдегидная К-423-02 (малобутанолизированная)	ТУ 6-10-788—74, утв. 18.IV—74	ТУ 6-10-788—68	1.VI—74	До 1.VI—79
Окись цинка коллоидная	ТУ 6-10-1427—74, утв. 21.III—74	ТУ 9—72	1.V—74	До 1.V—79
Кислота серная укрепленная	ТУ 6-10-623—74, утв. 21III—74	МРТУ 6-10-623—66	1.V—74	До 1.V—79
Смывка СП-6	ТУ 6-10-641—74, утв. 25.III—74	МРТУ 6-10-641—67	1.V—74	До 1.V—79
Краскораспылитель универсальный КРУ-1	ТУ 6-10-603—74, утв. 8.IV—74	ТУ 6-10-603—67	1.V—74	До 1.V—79

Библиография

Рецензия на книгу «Методы анализа лакокрасочных материалов»

(авторы С. Т. БАЙБАЕВА, Л. А. МИРКИНД, Л. П. КРЫЛОВА, Э. А. НАВЯЖСКАЯ, А. С. САЛОВА)

М., «Химия», 1974. 468 с.

Качество лакокрасочных материалов, а также получаемых на их основе защитных и декоративных покрытий во многом определяется стандартностью и качеством применяемого сырья и полупродуктов. Поэтому использование новых объективных методов анализа имеет первостепенное значение.

Однако до настоящего времени методы анализа лакокрасочных материалов не систематизированы и приводятся лишь в ГОСТ, ОСТ, ТУ или в отдельных журнальных статьях.

Рецензируемая книга С. Т. Байбаевой и др. «Методы анализа лакокрасочных материалов» в значительной мере выполняет пробел в этом вопросе.

В книге рассмотрены наиболее употребительные методы качественного и количественного анализа сырья, синтетических смол, пигментов, наполнителей, вспомогательных продуктов и готовых лакокрасочных материалов; при этом большое внимание уделено применению современных физико-химических методов анализа: хроматографического, полярографического, фотоколориметрического, потенциометрического титрования и др. Приведены некоторые методы и рекомендуемые приемы для идентификации лакокрасочных материалов, выпускаемых промышленностью, а также определение неизвестного состава, которые практически нигде не описаны.

Книга состоит из 8 глав.

Глава I посвящена рассмотрению теоретических основ и сущности физико-химических методов (хроматографических, полярографических, фотоколориметрических, потенциометрического титрования), применяемых для количественного анализа лакокрасочных материалов. Описаны принципы работы, техника эксплуатации приборов и аппаратуры, приемы обработки полученных результатов.

В главе II рассмотрены методы анализа основных видов сырья для пленкообразующих материалов: растительных масел, смесей карбоновых кислот, акриловых кислот и эфиров, ангидридов карбоновых кислот, многоатомных спиртов, фенолов, формальдегида, карбамида, меламина, эпихлоргидрина, стирола и др.

Глава III посвящена методам анализа пленкообразующих различных типов: олиф, полиэфирных, амино-формальдегидных, феноло-формальдегидных, поливиниловых, эпоксидных, полиуретановых, кремнийорганических смол, эфиров целлюлозы, природных смол.

В главе IV изложены методы анализа растворителей и пластификаторов: углеводородов, хлорированных углеводородов, спиртов, сложных эфиров, кетонов.

В главе V описываются методы анализа вспомогательных материалов: одометальных, двойных и тройных сиккативов, отвердителей, полиамидов, ингибиторов, изоцианатов.

Глава VI содержит методы анализа неорганических пигментов и наполнителей: двуокиси титана, железоокисных пигментов, свинцовых пигментов, окиси цинка, цинковых кронов, литопона, ультрамарина, аэросила, карбоната кальция, барита, талька.

В главе VII приведены методы анализа готовых лакокрасочных материалов, разобраны основные схемы проведения анализов неизвестных лакокрасочных продуктов.

В главе VIII рассматриваются методы анализа сточных вод от производства феноло-формальдегидных, эпоксидных, полиэфирных смол.

В конце каждой главы имеется большое число библиографических ссылок.

Приведенные в книге методы анализа сырья, синтетических смол, пигментов, растворителей и готовых лакокрасочных материалов, несомненно, будут служить ценным пособием для ЦЗЛ, инженерно-технических и научных работников институтов лакокрасочной и других отраслей промышленности, а также для преподавателей и студентов ВУЗ и техникумов.

Однако следует отметить и некоторые недостатки.

Различным методам анализа в книге уделено неодинаковое внимание. Очень подробно даны методы проведения элементного анализа, хотя для большинства сложных типов пленкообразующих конденсационного типа они имеют ограниченное применение.

В то же время методы эмиссионного и инфракрасного анализа не нашли должного освещения.

Один из наиболее интересных для работников лакокрасочной промышленности разделов, посвященный анализу готовых лакокрасочных материалов и идентификации отдельных компонентов, входящих в состав неизвестных лакокрасочных материалов, практически не описанных ни в одном из имеющихся руководств, изложен в книге в очень сжатой схематичной форме, хотя в распоряжении авторов имелся большой экспериментальный материал.

Как правило, в книге описываются те или иные методы анализа без критической оценки и сопоставления их друг с другом. Например, определение циркония в двуокиси титана (элемент, очень редко присутствующий в двуокиси титана) не только приведено очень подробно, но и дано сопоставление имеющихся в литературе методов. В то же время для определения железа, являющегося нежелательной и постоянно контролируемой в двуокиси титана примесью, и для определения содержания специально вводимых модифицирующих добавок алюминия и цинка дается описание только одного метода без ссылок на другие, широко известные в литературе и используемые в практике. Определение содержания в двуокиси титана окиси кремния, вводимой в качестве модифицирующей добавки, отсутствует совсем.

Имеется ряд неточностей и досадных опечаток.

Приведенные замечания ни в коей мере не снижают общей положительной оценки книги, авторы которой обобщают чрезвычайно разрозненный материал в данной области.

Т. А. Ермолаева

РЕФЕРАТЫ

УДК 667.6:66.013:331.876.1

ЛИЧНЫЕ ТВОРЧЕСКИЕ ПЛАНЫ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РАБОТНИКОВ В СОЦИАЛИСТИЧЕСКОМ СОРЕВНОВАНИИ НА ЯРОСЛАВСКОМ ХИМИЧЕСКОМ КОМБИНАТЕ. Тарасов А. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 1—2.

Изложен трехлетний опыт Ярославского химкомбината.

УДК 667.61:678.643'42'5+547.46'054

ПОКРЫТИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОАМИДОЭПОКСИДОВ. Шодэ Л. Г., Сорокин М. Ф., Глазман Ф. Б. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 3—5.

Показано, что путем модификации эпоксидной дановой смолы ЭД-20 амидами карбоновых кислот с ароматическими аминами или кислотным компонентом и последующего их отверждения неполными эфирами диангидридов можно получить покрытия, сочетающие повышенную прочность, а в отдельных случаях — и эластичность, с термо- и химической стойкостью. Табл. 2, лит. ссылок 3, илл. 2.

УДК 678 764.43:532.135:541.12.038 2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКРИЛОВЫХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ. Зорина Л. А., Клыгина Р. В., Козлов Л. В., Грибкова Н. Я. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 5—7.

Исследовано влияние природы и концентрации ряда растворителей и их смесей на мол. вес (МВ), степень неоднородности и выход полимеров, а также структуру получаемых растворов полимеров. Показано, что природа растворителя оказывает существенное влияние на вязкость концентрированных растворов полимеров, на их выход и полидисперсность, фактически не влияя на форму цепи и МВ. Увеличение концентрации растворителя приводит к увеличению МВ и уменьшению полидисперсности полимеров. Табл. 2, лит. ссылок 7, илл. 1.

УДК 678 632'32'21:668.742:66-932

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НЕПРЕРЫВНОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛФЕНОЛАМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ. Шаланговская Т. М., Архипов М. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 7—9.

Разработана и проверена в производственных условиях технология получения бутилфеноламино-формальдегидной смолы в безводной среде. Показана принципиальная возможность перевода данной технологии на непрерывный способ производства. Табл. 3, лит. ссылок 6, илл. 1.

УДК 667.621.52:667.621.64+667.636.25

НОВАЯ ОЛИФА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЖИДКИМ ПОЛИБУТАДИЕНОВЫМ КАУЧУКОМ, И КРАСКИ НА ЕЕ ОСНОВЕ, Бухарева В. А., Самоловов Ф. В., Тараканова А. Н., Перевезенцев Ю. А., Курашова Р. Н., Космодемьянский Л. В., Радоман О. П., Лазарянц Э. Г., Копылов Е. П. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 9—11.

Разработана рецептура и технология изготовления олифы подсолнечной, модифицированной жидким полибутадиеновым каучуком, полученным эмульсионным методом полимеризации, и красок, готовых к употреблению, на ее основе. Установлено, что разработанная олифа по малярно-техническим показателям, физико-механическим и защитным свойствам пленок аналогична натуральной льняной олифе. Табл. 2, лит. ссылок 3, илл. 2.

УДК 667.633 24:667.622 51

УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ МАСЛЯНЫХ КРАСОК С ПОМОЩЬЮ НАПОЛНИТЕЛЕЙ. Школьникова Э. Н., Чупина А. В., Корсунский Л. Ф., Клевцова Р. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 11—14.

Исследовано влияние различных наполнителей: слюды, талька, барита, бланфикса, органофильного бентона «Tixo» и белил полиграфических ($Al(OH)_3$) на структурно-механические свойства, укрывистость и цветовые характеристики высококонцентрированных масляных красок кадмий красный светлый, кадмий желтый светлый, кобальт зеленый светлый и английская красная. Бентон «Tixo» и полиграфические белила являются хорошими структурирующими компонентами и улучшают физико-технические свойства всех изученных систем. Показано, что влияние бентона и полиграфических белил в количестве до 50% (от массы твердой фазы) на укрывистость смесей меньше по сравнению с другими наполнителями. Белила полиграфические повышают яркость, насыщенность и чистоту тона краски кадмий красный светлый и, подобно бланфиксу, мало изменяют цветовые характеристики других красок. Табл. 2, лит. ссылок 2, илл. 2.

УДК 667.622.117 225:541.183:546.212

О ГИДРОФИЛЬНОСТИ КРАСНОГО ЖЕЛЕЗООКИСНОГО ПИГМЕНТА. Добронравская С. Г., Калинская Т. В., Пантюхина С. К. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 14—16.

Красный железоокисный пигмент, получаемый прокаливанием желтого железоокисного пигмента, обладает повышенной способностью к поглощению влаги, связанной с наличием гидратной воды на поверхности, что обусловлено специфическими условиями синтеза. Изменением условий синтеза, а также поверхностной обработкой пигмента рядом ПАВ или окислами алюминия и кремния удалось значительно снизить гидрофильность пигмента. Табл. 2, лит. ссылок 24, илл. 3.

УДК 667.522:66:063 6:667.521.1

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ КРАСОК ИЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ САЖИ. Бесков В. В., Захарычев В. П., Агапов В. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 17—19.

Определены оптимальные условия отбивки водной фазы алкидным связующим из водных паст сажи ДМГ-105«А» с учетом соотношения компонентов, степени загрузки смесителя, температуры, скорости перемешивания и свойств связующего для изготовления черной высокоинтенсивной печатной краски 2515-01. Полученные данные обобщены с помощью метода планирования эксперимента и проверены в производственных условиях. Лит. ссылок 4, илл. 2.

УДК 667 61:678.674:547.421/.424+678.652'737'21

ОЛИГОЭФИРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ 1,2-ГЛИКОЛЕЙ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ ГОРЯЧЕЙ СУШКИ. Шаповалов Л. Д., Веденов Г. Н., Скродская Т. С., Кизилова Л. Х. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 19—20.

Синтезированы олигоэфиры на основе 1,2-гликолей фракции C_8—C_{10} для использования в качестве алкидной составляющей в композициях горячей сушки с меламино-формальдегидной смолой. Показано, что Пк на новом связующем обладают высокой твердостью и стабильны при термо- и светостарении, а также лучше переносят перегрев при 200 °С по сравнению с Пк эмалью МЛ-283. Табл. 3, лит. ссылок 11, илл. 1.

УДК 667 622.117.22:542.65.012.2

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА «ЗАРОДЫШЕВОЙ» СУСПЕНЗИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЖЕЛТОГО ЖЕЛЕЗООКИСНОГО ПИГМЕНТА. Котиков В. С., Мирзаев Ф. М., Осовецкий М. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 21—22.

Методом планирования эксперимента исследовано влияние расхода воздуха, избытка железного купороса и наличия в нем свободной серной кислоты, а также температуры синтеза «зародышевой» суспензии, применяемой в производстве желтого железоокисного пигмента на скорость процесса, концентрацию твердого продукта в суспензии, содержание основного вещества в «зародышах» в пересчете на Fe_2O_3. Показано, что при синтезе «зародышей» наряду с окислением $Fe(OH)_2$ одновременно протекает окисление $FeSO_4$ до $Fe_2(SO_4)_3$ и происходит гидролиз последней соли. Установлена прямолинейная зависимость между расходом воздуха и содержанием основного вещества в «зародышах», процент которого возрастает с уменьшением расхода воздуха. Табл. 2, лит. ссылок 12.

УДК 667.61:66.063 6

НЕПИГМЕНТИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ ПОВЫШЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ ИЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ. Макарова Л. Б., Донцова Э. П., Власова Т. В., Юрченко В. В., Яновский Д. М., Гуль В. Е. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 23—24.

Показано, что модификация водной дисперсии ВИХ-65 рядом эластомеров (бутилкаучук, хлорсульфированный полиэтилен, полибутилакрилат и др.) приводит к получению латексов с хорошими пленкообразующими свойствами, из которых при комнатной температуре формируются сплошные покрытия на бумаге, картоне и различных подложках неправильной формы из дерева, прессованной стружки и других материалов. Табл. 2, лит. ссылок 10.

УДК (678.674+678.632'32'21):667.637:672.46

НОВЫЕ ФЕНОЛО-АЛКИДНЫЕ ЭМАЛИ ДЛЯ ОКРАСКИ МОЛОЧНЫХ ФЛЯГ. Майорова Н. В., Карякина М. И., Космачевский Б. П. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 25—26.

Исследовано влияние пигмента на структуру и свойства покрытий на основе фенолоалкидного лака, пластифицированного различным количеством диоктилфталата. Показано, что оптимальная концентрация пластификатора в эмали, обеспечивающая стабильные при атмосферном старении физико-механические и защитные свойства покрытий, зависит от типа пигмента. Разработана эмаль двух цветов — белого и серебристого для окраски молочных фляг, покрытия которой по качеству не уступают покрытиям эмалью ФА-737. Лит. ссылок 8, илл. 2.

УДК 667.637.27+667.622.115.1

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ. Рискин И. В., Калинская Т. В., Горохова Л. Д., Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 27—29.

Показано влияние исходных соединений кальция и бария и условий прокаливания на ход процесса образования плюмбатов кальция и бария; установлены опытные оптимальные параметры их получения. Изучена способность плюмбатов к гидролизу и поглощению влаги, которая, по-видимому, оказывает влияние на антикоррозионные свойства и поведение при хранении. Получен ряд силикатов свинца с различным соотношением $PbO : SiO_2$, в зависимости от которого меняется устойчивость силиката свинца к уксусной кислоте. Наиболее окристаллизованный силикат состава 1,5 $PbO \cdot SiO_2$ имеет меньшую устойчивость к кислоте, что, вероятно, связано с его повышенной антикоррозионной стойкостью. Табл. 2, лит. ссылок 10, илл. 2.

УДК (047):678.764.43:678.072

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ АКРИЛОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ. Гершанова Э. Л., Пименова В. П., Сорокин М. Ф. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 29—35.

Обзор литературы. Лит. ссылок 146.

УДК 667.6:678 674

АНТИКОРРОЗИОННАЯ ГРУНТОВКА ГФ-0119. Рубинштейн Ф. И., Золотова С. А., Богданова Г. В., Мамонтова Л. М., Морозова Н. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 35—36.

Описаны свойства, области применения и преимущества новой грунтовки перед грунтом ГФ-020.

УДК 666 291.3:678 764.43:667.646.22

НОВЫЕ АКРИЛОВЫЕ ЭМАЛИ АС-1101 и АС-1101 «М» для окраски алюминиевых строительных конструкций. Раскин Я. Л., Кулешова И. Д., Смирнов В. М. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 39—40.

Разработаны акриловые эмали, глянцевые и матовые, с высокими физико-механическими и защитными свойствами для алюминиевых конструкций, не уступающие по качеству аналогичным японским эмалям. Табл. 1, лит. ссылок 4.

УДК 66.063.62(667.633.263.3+667.622)

КРАСКИ «КОЛЕР» — НОВЫЙ ВИД ПРОДУКЦИИ. Корсунский Л. Ф., Школьникова Э. Н., Спивак М. С., Смирнова Г. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 37.

Описан новый вид красок, предназначенных для подцветки белых масляных красок и алкидных эмалей, их свойства, ассортимент и способ применения.

УДК 678.026.37:666.291.3

ПИГМЕНТИРОВАНИЕ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ ЭМАЛЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ. Коган Н. Д., Абрамсон Д. Л., Рекунова М. М., Лазарева Г. А., Уловкова Н. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 38—39.

Установлено, что при работе ванны электроосаждения без специальной корректировочной пасты после 1—2 циклов наступает автокорректировка и соотношение пигмент : связующее в дальнейшем не меняется. Проведенные исследования позволили разработать форму выпуска электроосаждаемых эмалей: цветных ЭП-2100 в единой форме, а белой эмали МЛ-28 — с корректировочной пастой, обогащенной пигментом. Илл. 2.

УДК 667.637.4:620.193.81

ГРИБОСТОЙКОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ. Кулик Е. С., Моисеева Н. Г. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 40—42.

Показано, что в случае неиспользования плесневыми грибами лакокрасочного покрытия как питательного субстрата, возможно его разрушение при росте грибов на поверхности этого покрытия. Причиной этого являются органические кислоты, выделяемые грибами в процессе их роста на загрязнениях. Следует производить оценку грибостойкости лакокрасочных покрытий не только по степени роста грибов на них, но и по степени разрушения от воздействия продуктов жизнедеятельности грибов при условии их свободного роста. Табл. 1, лит. ссылок 9.

УДК 667.6:621.794.62

ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ ФОСФАТИРУЮЩАЯ ГРУНТОВКА ВГ-5. Вассерман П. И., Чеботаревский В. В., Паперная Н. С. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 42—43.

Изложены свойства покрытий грунтовкой ВГ-5 и преимущества этого материала перед другими марками фосфатирующих грунтов. Табл. 1, илл. 1.

УДК 667.637.232.2

НОВЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ЕСТЕСТВЕННОЙ СУШКИ. Шаина Л. И., Ковалева Л. Г., Макарова Л. В., Жинкина Л. Н. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 44—45.

Исследовано влияние введения титанфосфорсодержащих и борсодержащих полиорганосилоксанов для получения термостойких покрытий естественной сушки. Показано, что покрытия, содержащие указанные продукты, не размягчаются при повышенных температурах и выдерживают длительный нагрев при 500 °С. Установлено, что титанфосфорсодержащие и борсодержащие полиметилсилазаны могут быть использованы в качестве отвердителей для получения кремнийорганических покрытий естественной сушки. **Табл. 1, лит.** ссылок 5.

УДК 678.84:667.637.232.2

УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЛАКОВ. Кожеурова Н. С., Молотова В. А., Чеботаревский В. В., Жинкина Л. Н. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 45—47.

Показана эффективность применения силазанов и элементосилазанов в качестве отвердителей полиорганосилоксановых лаков и эмалей. Введение указанных отвердителей дало возможность значительно повысить стойкость покрытий к воздействию бензина, топлив, синтетических масел, понизить их термопластичность без ухудшения физико-механических свойств и термостойкости. Табл. 2, илл. 2.

УДК 667.621.264:678 13.744.745

ТЕРМООТВЕРЖДЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОПОЛИМЕРОВ СО ЗНАЧИТЕЛЬНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АКРИЛОНИТРИЛА. Баерас Г. И., Бейноравичус М. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 47—49.

Исследовано термоотверждение и физико-механические свойства покрытий на основе водорастворимых двойных сополимеров акрилонитрила с акриловой и метакриловой кислотами, а также тройных — акрилонитрила, акриловой кислоты, бутилакрилата и акрилонитрила, метакриловой кислоты, бутилметакрилата в зависимости от их состава. Покрытия на основе двойных сополимеров, содержащих 40—70 мол. % акрилонитрила, обладают высокой твердостью, ударопрочностью, стойкостью к органическим растворителям, хорошей адгезией к стеклу и металлу, но недостаточно эластичны. Покрытия на основе водорастворимых тройных сополимеров, содержащих 40—70 мол. % акрилонитрила и 30—40 мол. % бутилакрилата или 20—30 мол. % бутилакрилата, наряду с достаточной твердостью, обладают хорошей эластичностью. Табл. 1, лит. ссылок 20, илл. 2.

УДК 667.6:678.764.43

НАНЕСЕНИЕ АКРИЛОВЫХ ГРУНТОВ НА МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ. Виноградова Л. М., Крус Г. И., Евминов С. С., Санжаровский А. Т. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 50—52.

Изучалось влияние меламино-формальдегидной смолы, хромата стронция и легирующих добавок магниевых сплавов на адгезию покрытий на основе сополимера БМК-5 и его композиций. Установлено, что покрытия обладают высокой исходной адгезией к магниевым сплавам, долговечность и стабильность которой зависит как от состава покрытия, так и от состава сплава. Содержание цинка в магниевых сплавах (>0,56%) улучшает стабильность адгезии; добавка алюминия не оказывает на нее выявленного влияния. Хромат стронция способствует стабилизации адгезии покрытий при воздействии влаги. Табл. 1, лит. ссылок 8, илл. 2.

УДК 667.621 264

УЛУЧШЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМОЙ ПЕНТАФТАЛЕВОЙ ЭМАЛИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ХРОМОВОГО АНГИДРИДА В КАЧЕСТВЕ ОТВЕРДИТЕЛЯ. Шабанова А. Г., Маркина В. С., Якубович С. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 52—53.

Изучено отверждающее действие хромового ангидрида по сравнению с нафтенатом кобальта в модельной водоразбавляемой эмали холодной сушки. Установлено, что CrO_3 улучшает защитные свойства покрытия, не ухудшая его физико-механических свойств; при этом свойства модельного покрытия близки к свойствам покрытий серийной эмалью ПФ-115. Илл. 1.

УДК 667.6:678.643'42'5

УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПУТЕМ ОТВЕРЖДЕНИЯ ИХ АМИНОЭФИРАМИ. Арван А. С., Коваленко В. М., Шешуков А. В., Шрейнер С. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 53—54.

Изучено влияние аминоэфирных (ДТБ-2 и ГМБ-1) и полиамидного (ПО-300) отвердителей на кинетику нарастания внутренних напряжений и снижение содержания эпоксидных групп при отверждении покрытий на основе смолы ЭД-5. Установлено, что покрытия с ДТБ-2 и ГМБ-1 при 20—22 °С обладают лучшими свойствами, чем с ПО-300. Илл. 2.

УДК 667 644 3:621 319.7

ПУТИ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ МАТЕРИАЛА ПРИ ПНЕВМОЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИИ. Горюнов Ю. Д. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 54—56.

Показано, что при разработке конструкции пневмоэлектрического распылителя следует стремиться к тому, чтобы аэродинамические и электрические силы были одного порядка. При этом перспективным направлением является улучшение аэродинамики факела, а не повышение заряда у частиц. Лит. ссылок 7, илл. 1.

УДК 667.637.233.3:661 718.2

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕОБРАСТАЮЩИХ КРАСКАХ. Гуревич Е. С., Фрост Е. И., Басова Л. С., Чернокальский Б. Д., Гаврилов В. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 56—57.

Исследована эффективность некоторых соединений, в основном производных феноксарсина и фенарсазина в необрастающих красках. Показано, что производные феноксарсина, в особенности 10-хлорфеноксарсин, обладает высокими защитными свойствами против растительных и животных организмов обрастания. Одновременно этот препарат не вызывает загустевания красок. Табл. 1, лит. ссылок 17, илл. 1.

УДК 620.197 6+620.199

АСИММЕТРИЯ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ. Розенфельд И. Л., Бурьяненко В. Н., Жигалова К. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 58—59.

Изучено явление асимметрии электроосмотического переноса, заключающееся в различной скорости переноса жидкости в зависимости от положения сторон полимерной мембраны к полюсам электрохимической ячейки. Показано, что подобная асимметрия обусловлена неоднородностью структуры исследуемых пленок и условиями их формирования. На нее влияют как гидродинамические, так и электрические факторы. Асимметрия переноса раствора может иметь существенное значение для подвода коррозионноактивной среды и отвода продуктов коррозии, облегчая или затрудняя тем самым развитие коррозионных процессов под лакокрасочной пленкой. Табл. 1, лит. ссылок 11.

УДК (047)667.636.436:678.664

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ЛАКИ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ КОЖИ. Мазурова Г. А., Ямский В. А., Серая Р. С. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 59—61.

Обзор патентов. Лит. ссылок 29.

УДК 667.661.92:66.095.268

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА С УСКОРИТЕЛЕМ ТИПА «ЭЛЕКТРОН-III» ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ. Поспелов В. Е., Троенко В. И., Корягин В. П., Козлов Ю. Д., Свиньин М. П. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 62—63.

Описана полупромышленная радиационно-химическая установка в местной биологической защите, предназначенная для отверждения лакокрасочных материалов, под воздействием потока ускоренных электронов (при широком диапазоне мощностей доз и интегральных доз). Показано, что интегральная доза, необходимая для радиационного отверждения лакокрасочных покрытий на основе ненасыщенных полиэфирных смол, зависит от природы лакокрасочной композиции и составляет 5—15 Мрад. Лит. ссылок 4, илл. 1.

УДК 667.61:678.643'42'5:66.018.86

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИИ НА НЕКОТОРЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ. Шигорин В. Г., Егоров Б. Н., Шодэ Л. Г., Сорокин М. Ф., Полуэктова Л. А., Синица Л. А., Бойцова Л. С. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 63—66.

Показана повышенная радиационная стойкость покрытий на основе эпоксидно-анилиновой смолы, модифицированной дианом, сополимера глицидилметакрилата со стиролом и других эпоксидных смол, отвержденных полиэфирами на основе фенилглицидилового эфира, пиромеллитового диангидрида, резорцина, диана, а также химическая стойкость их к некоторым агрессивным средам. Табл. 2, лит. ссылок 6, илл. 4.

УДК (543.257.1+535.243):678-13:667.633.263 3

АНАЛИЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТАТА И АКРИЛАТОВ. Переплетчикова Е. М., Гетманенко Е. Н., Куделькина Л. А., Луничева Э. В., Царева Л. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 67—68.

Для исследования состава многокомпонентных сополимеров состава ВХ—ВАц—БА—СТ предложены методы химического и спектрального анализа. Табл. 2, лит. ссылок 8, илл. 1.

УДК 678 026 3:62-492.2:620.199

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ. Колосницына И. В., Якубович С. В., Богданова Г. С., Антонова-Антипова И. П. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 68—71.

На примере эпоксидных порошковых композиций показано, что метод дифференциально-термического анализа может быть применен для оценки свойств порошковых материалов и покрытий на их основе. Этим методом ДТА можно контролировать содержание летучих примесей в порошковых красках и исходных материалах, а также характеризовать (и контролировать) свойства порошковой краски, полученной экструдированием. Он может быть применен для исследования химических превращений и влияния катализатора или других добавок на ход превращения. Табл. 2, лит. ссылок 21, илл. 4.

УДК 543 253:546.86:667.622.115.1

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВИНЦОВОГО КРОНА. Кошмарова В. И., Виноградова Н. И., Горелик Г. Н. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 71—73.

Предложен полярографический метод определения сурьмы в модифицированном свинцовом кроне и его маточных растворах. Относительная ошибка определения не превышает 6%. Разработанный метод может быть также использован для анализа образцов крона неизвестного происхождения. Табл. 4, лит. ссылок 5.

УДК 543 544:678 664

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ МОНОМЕРОВ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СИСТЕМАХ. Потапова М. П., Лущик В. И., Ермолаева Т. А., Пронина И. А. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 73—74.

Показана возможность определения небольших количеств свободного 1,6-ГМДИ в биурете и 2,4-ТДИ в преполимерах КТ и КТ-Т методом газожидкостной хроматографии с использованием стеклянных колонок.

Подобраны оптимальные условия хроматографирования. На модельных системах отработан метод определения мономеров ГМДИ и ТДИ с использованием «внутреннего стандарта» — тетрадекана. Методы проверены на технологических образцах биурета и преполимера КТ. Табл. 2, лит. ссылок 3.

УДК 535.243:547.29

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНЫХ ЖИРНЫХ И СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ. Данилов А. Н., Лялина Э. Э., Сергунин Е. Г., Тихонов В. П., Анисимова К. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 75—77.

Разработан ИК спектроскопический метод определения содержания свободных жирных и смоляных кислот в растительных маслах, алкидных и некоторых других смолах. Найдены условия существования недиссоциированных форм кислот в CCl_4, определены молярные коэффициенты гашения стеариновой кислоты в CCl_4 как в чистом виде, так и в присутствии льняного масла, алкидной и канифольно-малеиновой смол. Высказаны предположения о природе межмолекулярного взаимодействия между стеариновой кислотой и льняным маслом, алкидной и канифольно-малеиновой смолами. Табл. 2, лит. ссылок 5, илл. 3.

УДК 667.661.92

СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ СУШИЛЬНЫХ УСТАНОВОК С ПОПУТНЫМ ТЕРМИЧЕСКИМ ДОЖИГАНИЕМ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЯ. Сенькевич Э. В., Полонецкий Е. З. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 77—79.

Приведены схемы автоматического регулирования и обеспечения безопасности для терморадиационно-конвективных сушильных установок с очисткой отбросного воздуха в технологической схеме обогрева. Рассмотрены особенности автоматического регулирования в установках периодического действия. Илл. 2.

УДК 667.661.9

ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ КРАСКОПОДАЧИ УСТАНОВОК СТРУЙНОГО ОБЛИВА. Степанов В. Н., Машенский Г. В., Тимофеев В. П., Овчаренко В. С. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 79—81.

Описаны конструктивные изменения, внесенные в систему краскоподачи УСО в результате опыта эксплуатации подобных установок на заводе Ростсельмаш. Илл. 3.

УДК 667.661.23:621.319.7

ЦЕНТРОБЕЖНЫЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ РАСПЫЛИТЕЛЬ. Малышев М. Ф., Бабицкий М. К. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 81—83.

Описана конструкция и приведены технические характеристики распылителя с предварительной зарядкой лакокрасочного материала. Лит. ссылок 3, илл. 1.

УДК 667.661.23:66.099.5

РАСПЫЛИТЕЛЬ ПОРОШКОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Дубенчак В. Е., Ксенофонтов Г. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 83.

Описана конструкция распылителя для электростатического напыления порошковых материалов. Она отличается простотой в изготовлении и эксплуатации и не требует применения сжатого воздуха. Илл. 1.

УДК 621.795.3:678 047 2

ОКРАШИВАНИЕ ЛАКИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ПОД ЦВЕТ ЗОЛОТА. Дымарская П. И., Ставницер И. И., Эйчис А. П., Харута И. Б., Черняховская С. Б. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 84—86.

Показана возможность получения цветных покрытий путем окраски отвержденной лаковой пленки, нанесенной на металлическую подложку; подобраны режимы крашения. Рекомендованы дисперсные красители; желтый 3, желтый прочный 2К, оранжевый Ж, коричневый. Лит. ссылок 9, илл. 2.

УДК 667.657.2:66.018

СТОЙКОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭТИНОЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ В АГРЕССИВНЫХ ШАХТНЫХ СРЕДАХ. Шагайденко В. И., Мучник П. И., Хаджай Т. А., Семикина Н. И., Антонова Н. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 86—87.

Емкостно-омическим методом исследованы защитные свойства этинолевых покрытий, модифицированных низкомолекулярной эпоксидной смолой ЭД-16, эмалью ХСЭ-23 и каменноугольным лаком марки «А». Показано, что наилучшими свойствами обладают этинолево-эпоксидные покрытия с соотношением компонентов 1 : 1. Илл. 2.

УДК 63:62-182.3:620.197.6

СТОЙКОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ МАШИН В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ. Яковлев Б. П., Горло В. В., Главацкий Г. Д. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 87—90.

Представлены результаты обследования окрашенных поверхностей новых серийных сельскохозяйственных машин и проработавших в хозяйствах Сибири различные сроки. Показаны причины разрушения лакокрасочного покрытия в процессе эксплуатации машин, установлены виды разрушений. Табл. 2, илл. 2.

УДК 667.6:621.798.1

ОКРАСКА ФЛЯГ В ТАРНОМ ЦЕХЕ ЛАКОКРАСОЧНОГО ЗАВОДА. Казанков Б. Г. Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, с. 90.

Опыт Ростовского химического завода им. Октябрьской революции.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Б. Р. Миренский — главный редактор

М. Ф. Сорокин — зам. гл. редактора, **С. В. Якубович** — зам гл. редактора

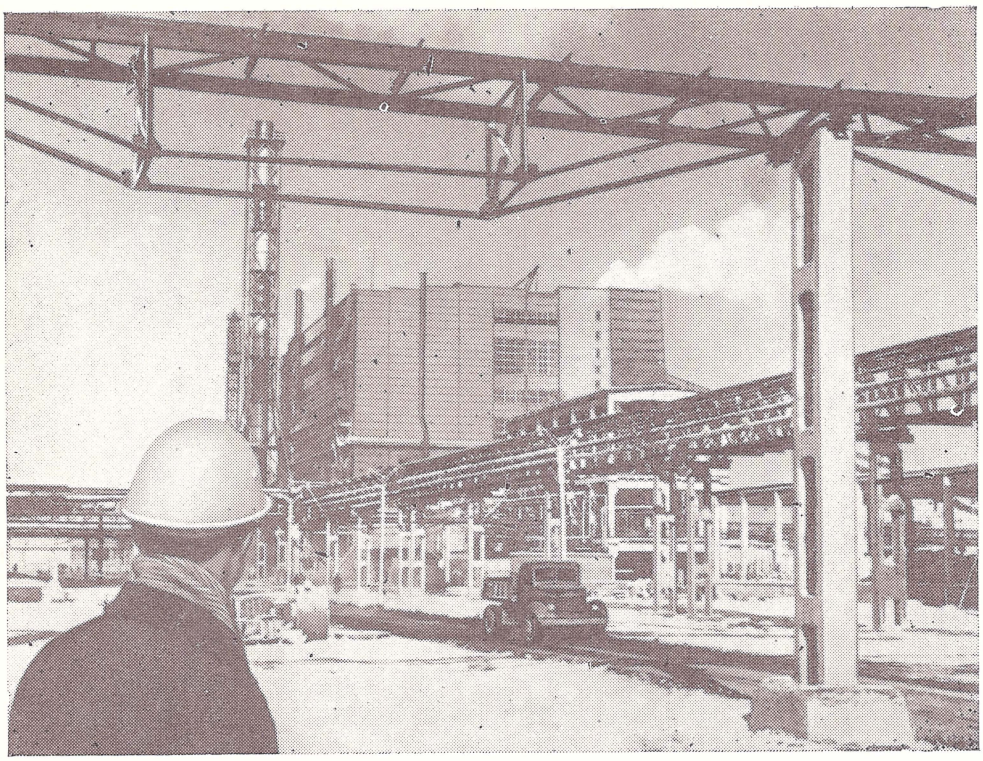
Члены редколлегии: **С. И. Борисенко, З. Б. Ветухновский, Е. Н. Владычина, П. И. Зубов, А. Д. Казин, И. А. Курдюмов, Р. Б. Мандель, В. В. Маркелова, В. А. Михайлов, Е. А. Смелов, В. В. Чеботаревский, С. А. Шабанова, В. Ф. Шилов**

Научные редакторы: *О. С. Абрамова* и *Г. Н. Даражио* Технический редактор *А. С. Кочетова*

Т 12372. Сдано в наб. 6/VI 1974 г. Подп. к печ. 18/VII 1974 г. Усл. печ. л. 12 Уч.-изд. л. 12,69. Формат бумаги 60×1/8. Тираж 8 795 экз. Цена 80 коп. Заказ 644

Адрес и тел. ред.: 123022, Москва, Д-22, Звенигородское шоссе, д. 3. 259-64-75.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, Нагатинская ул., д. 1.
Москва, изд. «Химия», 1974 г.



Совместное сотрудничество в области строительства промышленных установок между СССР и ФРГ

Связанная с концерном Хёхст АГ фирма Фридрих Удэ ГмбХ имеет большой опыт в строительстве промышленных установок.

Инженерная фирма Фридрих Удэ ГмбХ десятилетиями накапливала опыт в строительстве нефтехимических и химических установок. Новая область деятельности фирмы — защита окружающей среды, пивоварение, а также нефтепротеины. Фирма Удэ построила установки более чем в 50 странах.

С СССР впервые был заключен контракт в 1931 г., и с тех пор фирма Удэ хорошо себя зарекомендовала. В настоящее время Удэ строит установки в Могилеве, Калуге и Баку.

Около 100 инженеров, техников и коммерсантов находятся сейчас в странах СЭВ для заключения контрактов. Строгое соблюдение сроков поставок, а также приемлемые цены сделали фирму Удэ одним из надежных партнеров СССР.
Фирма Удэ готова предоставить Вам интересующую Вас информацию: желаете ли Вы рационализировать рабочие процессы или повысить производительность установки, найти новые области применения Вашей продукции или, наконец, новые рынки сбыта — опытные специалисты всегда к Вашим услугам.

Мы можем предложить Вам также ноу-хау фирмы Хёхст — одного из значительнейших химических предприятий мира.

Фирма Хёхст имеет постоянное представительство в Москве.

Хёхст принимает участие 3—16 сентября 1974 г. в выставке «Полимеры — 74», Москва, парк «Сокольники», пав. 5, стенд 24.

Области деятельности фирмы Хёхст:
Медицинские препараты,
органическая химия,
неорганическая химия, удобрения,
средства защиты растений,
красители, лаки
волокна и средства, для отделки текстиля, пластмассы, фольга,
косметика, репродукционная и информационная техника,
газо-резательные машины,
строительные установки.

SV VHDE 74 LF

Hoechst

Москва
Гостиница Украина, номер **672.**
Представительство фирмы Хёхст АГ в Москве
Тел.: 243-26-72, 243-21-60

Хёхст думает о будущем

ЗАПРОСЫ НА ПРОСПЕКТЫ И ИХ КОПИИ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО АДРЕСУ: МОСКВА, К-31, КУЗНЕЦКИЙ МОСТ, 12. ОТДЕЛ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛОГОВ ГПНТБ СССР.
ЗАЯВКИ НА ПРИОБРЕТЕНИЕ ТОВАРОВ ИНОСТРАННОГО ПРОИЗВОДСТВА НАПРАВЛЯЮТСЯ ОРГАНИЗАЦИЯМИ МИНИСТЕРСТВАМ И ВЕДОМСТВАМ, В ВЕДЕНИИ КОТОРЫХ ОНИ НАХОДЯТСЯ.

В/О «ВНЕШТОРГРЕКЛАМА»

Хим 93

Цена 80 коп.

Индекс 70481

ОКРАСКА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
ОКРАСКА РАСПЫЛЕНИЕМ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ПЛАСТМАСС

Комплексные линии окраски **Портативные аппараты**

Наше окрасочное оборудование успешно применяется для нанесения беспористого лакокрасочного покрытия в современном экономичном производстве — поточном и серийном. С его помощью полностью прокрашиваются кромки, углы, изделия сложной конфигурации.

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Лабораторное оборудование ЭЛФО
Толщиномер
Прибор для измерения проводимости
Лабораторный pH-метр
Прецизионный pH-метр
Прибор для измерения точки воспламенения

НАШЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОКРАСКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ПУЛЬСИРУЮЩЕГО ИЛИ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ ВМЕСТЕ С ТРАДИЦИОННЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ «ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ» СОСТАВЛЯЮТ КОМПЛЕКТНУЮ ТЕХНОЛОГИЧЕСКУЮ ЛИНИЮ.

Оборудование для подготовки поверхности
ЭЛФО-лакокрасочное оборудование
Сушильные и охлаждающие установки
Конвейеры
Оборудование для очистки воды
Установка ультрафильтрации
Электрооборудование

По желанию мы можем поставлять линии с сушильной установкой прямого обогрева, оборудованной устройством дожигания паров растворителей.

В Европе эксплуатируется более 50 наших комплетных современных окрасочных линий. Мы создаем и производим наше окрасочное оборудование в кооперации с наиболее крупными исследовательскими институтами и специализированными предприятиями, такими как НПО «Лакокраспокрытие» (СССР), предприятием Отто Дюрр ГмбХ, Максон Корпорейшен, Ромикон Корпорейшен, Кинг Лтд.

BUDAPEST

НИКЭКС — Венгерское Внешторговое Предприятие по изделиям тяжелой промышленности.
г. Будапешт, V., Иожеф надор тэр 5/6.

ЗАПРОСЫ НА ПРОСПЕКТЫ И ИХ КОПИИ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО АДРЕСУ: МОСКВА, КУЗНЕЦКИЙ МОСТ, 12. ОТДЕЛ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛОГОВ ГПНТБ СССР. ПРИОБРЕТЕНИЕ ТОВАРОВ ИНОСТРАННОГО ПРОИЗВОДСТВА ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ ОРГАНИЗАЦИЯМИ ЧЕРЕЗ МИНИСТЕРСТВА, В ВЕДЕНИИ КОТОРЫХ ОНИ НАХОДЯТСЯ.

В/О «ВНЕШТОРГРЕКЛАМА»